Untersuchung von einfachen π-Elektronensystemen mit Hilfe von Elektronenspin-Resonanz und Polarographie

Teil I Experimentelles und Theorie

Teil II Meßergebnisse und Diskussion

Bestimmung von innermolekularen Torsionswinkeln
aus Hyperfeinstruktur-Aufspaltungen und g-Faktoren

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Freien Universität Berlin

Vorgelegt von

Klaus Möbius

aus Berlin

1 9 6 5

1. Referent: Professor Dr. R. Honerjäger
2. Referent: Professor Dr. H. Lassen
Tag der mündlichen Prüfung: 28. 7. 1965
Tag der Promotion:

18. FEB 1966

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN

Untersuchung von einfachen π-Elektronensystemen mit Hilfe von Elektronenspin-Resonanz und Polarographie*

Teil I. Experimentelles und Theorie

K. Möbius

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin **

(Z. Naturforschg. **20 a**, 1093—1102 [1965]; eingegangen am 23. März 1965)

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK LEIDEN

It was the intention of this study to test the molecular orbital approximations of Hückel and McLachlan by means of the experimental methods of EPR and polarography. In the experimental part problems are discussed as to electrolytic generation of free radicals and as to the ERP method with *g*-factors being measured with an accuracy of ± 2 ppm. In the theoretical part the molecular orbital theories of Hückel and McLachlan are summerized with particular regard to quantities which can be measured by EPR and polarography. A simple model of a $\sigma \rightarrow \pi \rightarrow \sigma^*$ excitation is developed which predicts a linear correlation between *g*-factor shift and π-energy of the lowest half-filled orbital. The validity of the model is discussed in terms of the *g*-factor theory recently deduced by Stone. The results of the experiments are presented in a subsequent paper.

Die verschiedenen quantenmechanischen Näherungsansätze für eine Behandlung der π-Elektronen, z. B. die Molekülbahn-Theorien von Hückel [1] und McLachlan [2], unterscheiden sich durch den Grad der Vernachlässigung von Wechselwirkungen zwischen den Elektronen innerhalb des π-Systems.

Für eine experimentelle Prüfung der Aussagen der verschiedenen Näherungsansätze eignet sich die Methode der Elektronenspin-Resonanz (EPR), falls das zu untersuchende Molekül als paramagnetisches Individuum vorliegt. Aus einer Analyse der Hyperfeinstruktur (Hfs) von EPR-Spektren läßt sich die Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons im Molekül bestimmen. Die durch den *g*-Faktor gekennzeichnete Lage der EPR-Absorptionslinien ermöglicht es, auf die Energie des ungepaarten π-Elektrons in der jeweiligen Molekülbahn zu schließen [3, 4]. Weiterhin lassen sich aus der Hfs und dem *g*-Faktor quantitative Aussagen über innermolekulare Torsionswinkel machen [5]. Eine zusätzliche unabhängige Meßmethode für die π-Bahnenergie bietet die Polarographie, da die Halbwellenpotentiale von Elektronenübertragungs-Reaktionen ein direktes Maß für die Energie sind, die das Elektron in der tiefsten halbbesetzten Molekülbahn besitzt [6].

Eine fruchtbare Kombination von Elektronenspin-Resonanz und Polarographie besteht in der von Maki und Geske [7] eingeführten Methode der elektrolytischen Radikalerzeugung, mit deren Hilfe sich zahlreiche Klassen von diamagnetischen Molekülen ionisieren und der EPR-Spektroskopie zugänglich machen lassen.

Als Testbeispiele für eine experimentelle Prüfung verschiedener Molekültheorien bieten sich die einfachen unsubstituierten Aromaten an, da sie sich ohne Einführung von Anpassungsparametern theoretisch behandeln lassen. Zum anderen lassen sich von unsubstituierten Aromaten mit geeigneten experimentellen Verfahren „freie" Ionen in Lösung herstellen, deren Energie und Elektronenverteilung nicht meßbar von Umgebungseinflüssen gestört werden [8, 9]. Als Beispiele für einfache π-Elektronensysteme wurden Naphthalin, Anthracen, Tetracen, Pentacen, Phenanthren, Pyren, Perylen und Biphenyl sowie Triphenylmethyl und Pentaphenylcyclopentadienyl ausgewählt.

* D 188 (gekürzt, erste Teilveröffentlichung).

** Diese Arbeit wurde im AEG-Forschungsinstitut Berlin-Reinickendorf durchgeführt.

[1] A. Streitwieser jr., Molecular Orbital Theory, John Wiley & Sons, Inc., New York 1961.

[2] A. D. McLachlan, Mol. Phys. **3**, 233 [1960].

[3] A. J. Stone, Mol. Phys. **6**, 509 [1963].

[4] M. S. Blois jr., Free Radicals in Biological Systems, Academic Press, New York 1961.

[5] K. Möbius, Z. Naturforschg. **20 a**, 1117 [1965].

[6] G. J. Hoijtink u. J. van Schooten, Rec. Trav. Chim. **71**, 1089 [1952].

[7] D. H. Geske u. A. H. Maki, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2671 [1960].

[8] L. H. Piette, P. Ludwig u. R. N. Adams, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 4212 [1962].

[9] E. W. Stone u. A. H. Maki, J. Chem. Phys. **36**, 1944 [1962].

I. Experimentelles

1. Elektrolytische Radikalerzeugung und Polarographie

Von den zahlreichen Möglichkeiten, gelöste organische Stoffe zu ionisieren[10], sind besonders die konventionellen chemischen Methoden der Oxydation durch konzentrierte Schwefelsäure und der Reduktion durch Alkalimetalle[11–16] gebräuchlich. Während die Methode der elektrolytischen Radikalerzeugung in den letzten Jahren bereits auf zahlreiche substituierte Aromaten angewendet wurde[17–24], wurde mit Ausnahme von Phenanthren[25] und Anthracen[15] bisher noch über keine EPR-Untersuchung an elektrolytisch erzeugten negativen Radikalionen der unsubstituierten Kohlenwasserstoffe berichtet. Alle in dieser Arbeit behandelten negativen Radikalionen wurden auf elektrolytischem Wege hergestellt, alle positiven Radikalionen durch Lösen in konz. H_2SO_4.

Unter der Voraussetzung, daß die Elektronenübertragungs-Reaktion

$$R + n\,e^- \rightleftarrows R^{n-} \qquad (1)$$

der Reduktion bzw.

$$R \rightleftarrows R^{n+} + n\,e^- \qquad (2)$$

der Oxydation reversibel verläuft (R neutrales Molekül, n Anzahl der übertragenen Elektronen) und daß Molekül und Ion in hoher Verdünnung gelöst sind, kann bei einem Leitsalzüberschuß das Potential U der Arbeitselektrode durch

$$U = U_{1/2} - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{i}{i_d - i} \qquad (3)$$

beschrieben werden[26] (polarographische Welle).

Darin bedeuten R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und F die Faradaysche Zahl. Den Momentanstrom beschreibt i; der Grenzstrom i_d bildet sich für diejenigen Spannungen aus, bei denen alle auf die Elektrodenoberfläche diffundierenden Moleküle ionisiert werden. Die konzentrationsunabhängige Größe $U_{1/2}$ nennt man Halbwellenpotential. $U_{1/2}$ steht abkürzend für

$$U_{1/2} = U_0 - \frac{RT}{2nF} \cdot \ln \frac{D_{ox}}{D_{red}}, \qquad (4)$$

U_0 bedeutet das für die Elektronenübertragungs-Reaktion charakteristische Normalpotential, D_{ox} bzw. D_{red} sind die Diffusionskonstanten für die oxydierte bzw. reduzierte Form der Redoxpartner.

Bei einer *reversiblen* Reaktion ergibt nach (3) die Darstellung U als Funktion von $\ln[i/(i_d - i)]$ eine Gerade mit der Steigung $RT/(nF)$ und dem Abschnitt $U_{1/2}$. Für die meisten aromatischen Kohlenwasserstoffe R liegen die Ionisierungspotentiale der 3. Stufe bereits jenseits der Zersetzungsspannung der Leitsalze. Lediglich am Beispiel des Tetracens und Pentacens konnten bisher die dreiwertigen Reduktionsstufen R^{3-} elektrolytisch erzeugt und mit der EPR nachgewiesen werden[27]. In aprotischen Lösungsmitteln gelingt es häufig, die Reduktion von R in zwei reversibel ablaufende Einelektronenstufen zu trennen, deren Halbwellenpotentiale genügend weit auseinanderliegen, so daß die 1. Stufe zur elektrolytischen Radikalerzeugung ausgenutzt werden kann[28, 29]. Aprotische Eigenschaften haben z. B. die in dieser Arbeit benutzten Lösungsmittel Acetonitril CH_3CN und Dimethylformamid $(CH_3)_2N\text{-}CHO$ (DMF). Als Leitsalz wurde Tetrapropylammoniumperchlorat (TPAP) verwendet.

Die polarographische Oxydation von R erfolgt in aprotischen Lösungsmitteln in zwei reversiblen Einelektronenschritten[30]. Leider fällt in Acetonitril und DMF das Halbwellenpotential der 2. Stufe mit dem der 1. Stufe zusammen. Mit Dimethylsulfat als

[10] F. Schneider, K. Möbius u. M. Plato, Angew. Chem. (im Druck).
[11] J. P. Colpa u. J. R. Bolton, Mol. Phys. **6**, 273 [1963].
[12] S. I. Weissman, E. de Boer u. J. J. Conradi, J. Chem. Phys. **26**, 963 [1957].
[13] A. Carrington, F. Dravnieks u. M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. (London) **1959**, 947.
[14] G. J. Hoijtink u. P. J. Zandstra, Mol. Phys. **3**, 371 [1960].
[15] J. R. Bolton u. G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. **40**, 3307 [1964].
[16] C. MacLean u. J. H. van der Waals, J. Chem. Phys. **27**, 827 [1957].
[17] A. H. Maki u. D. H. Geske, J. Chem. Phys. **33**, 825 [1960].
[18] M. T. Melchior u. A. H. Maki, J. Chem. Phys. **34**, 471 [1961].
[19] R. Dehl u. G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. **39**, 1793 [1963].
[20] P. H. Rieger, I. Bernal, W. Reinmuth u. G. K. Fraenkel, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 683 [1963].
[21] I. Bernal u. G. K. Fraenkel, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1671 [1964].
[22] N. Steinberger u. G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. **40**, 723 [1964].
[23] C. Corvaja u. G. Giacometti, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2736 [1964].
[24] D. H. Geske, R. L. Ragle, M. A. Bambenek u. A. L. Balch, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 987 [1964].
[25] S. H. Glarum u. L. C. Snyder, J. Chem. Phys. **36**, 2989 [1962].
[26] I. M. Kolthoff u. J. J. Lingane, Polarography, Interscience Publishers, New York 1952.
[27] K. Möbius u. M. Plato, Z. Naturforschg. **19 a**, 1240 [1964].
[28] G. J. Hoijtink, J. van Schooten, E. de Boer u. W. I. J. Aalbersberg, Rec. Trav. Chim. **73**, 355 [1954].
[29] S. Wawzonek, J. Electrochem. Soc. **102**, 235 [1955].
[30] S. Lund, Acta Chem. Scand. **11**, 1323 [1957].

Lösungsmittel konnten HOIJTINK und Mitarbeiter bereits die Oxydationsstufen unsubstituierter Aromaten trennen [31].

Als unpolarisierbare Gegenelektrode wurde die wäßrige gesättigte Kalomelelektrode (GKE) verwendet. Als Arbeitselektroden dienten für die polarographische Reduktion eine Quecksilber-Tropfelektrode und für die Oxydation eine rotierende Platinelektrode (1000 Umdrehungen/min).

Die rotierende Platinelektrode ähnelte der bei KOLTHOFF und LINGANE [26] beschriebenen. Die Halbwellenpotentiale der Oxydation waren auf $\pm 0{,}05$ V reproduzierbar. Während die meisten der mit einem Radiometer-Polarographen PO4 gemessenen Reduktions-Halbwellenpotentiale $U_{1/2}^{red}$ auf $\pm 0{,}02$ V reproduzierbar waren, muß für $U_{1/2}^{red}$ von Naphthalin und Biphenyl ein Fehler von $\pm 0{,}05$ V angesetzt werden, da die polarographischen Wellen dieser Substanzen bereits im Leitsalz-Anstieg liegen. Alle $U_{1/2}$-Werte wurden um den OHMschen Spannungsabfall am Innenwiderstand der polarographischen Zelle korrigiert. Es wurde darauf verzichtet, die Zelle in einen Thermostaten zu setzen, da der Temperaturkoeffizient von $U_{1/2}$ nur etwa -1 mV/Grad beträgt [26] und die Meßtemperatur innerhalb des Intervalls $\vartheta = (25 \pm 5)\,^{\circ}$C lag.

Die Lebensdauer der unsubstituierten Radikalionen ist im allgemeinen zu kurz, als daß die Radikale an großen Elektrodenoberflächen erzeugt und anschließend durch den Resonator gezogen werden können. Deshalb wurde die elektrolytische Radikalerzeugung an einer Quecksilber-Mikroelektrode innerhalb des H_{102}-Rechteckresonators im Maximum des magnetischen Mikrowellenfeldes vorgenommen. Der Aufbau der Elektrolysezelle ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Das Quecksilber der Arbeitselektrode füllt die Quarzküvette mit 0,4 mm Innendurchmesser [32] und 10 mm Breite bis zur halben Höhe aus. Der elektrische Kontakt erfolgt über einen 0,1 mm starken Platindraht, der isoliert gegen die Lösung in einer Glaskapillare geführt wird. Die wäßrige Kalomelelektrode ist mit NaCl an Stelle des üblichen KCl gesättigt, um das Ausfallen von schwerlöslichem $KClO_4$ an dem Übergang zur Meßlösung zu verhindern. Der Potentialunterschied zwischen dieser modifizierten GKE und der Standard-Bezugselektrode beträgt nur $+6$ mV.

Zur Trennung der wäßrigen GKE von der aprotischen Meßlösung ist das Verbindungsrohr der Gegenelektrode bis zur Tonfritte mit NaCl-gesättigtem Agar-Gel gefüllt. Der Seitenarm der Elektrolysezelle ist von dem Hauptraum nochmals durch eine Glasfritte (G 4, Schott u. Gen.) getrennt. Die Meßlösung wird aus einer — bereits an anderer Stelle beschriebenen [33] — Probenvorbereitungsapparatur (PV) über ein verschiebbares Steigrohr eingefüllt, durch das während der Messung ständig Stickstoffgas über die Oberfläche der Lösung strömt. Die Gasaustrittsöffnung (A) ist als Trokkenröhrchen ausgebildet.

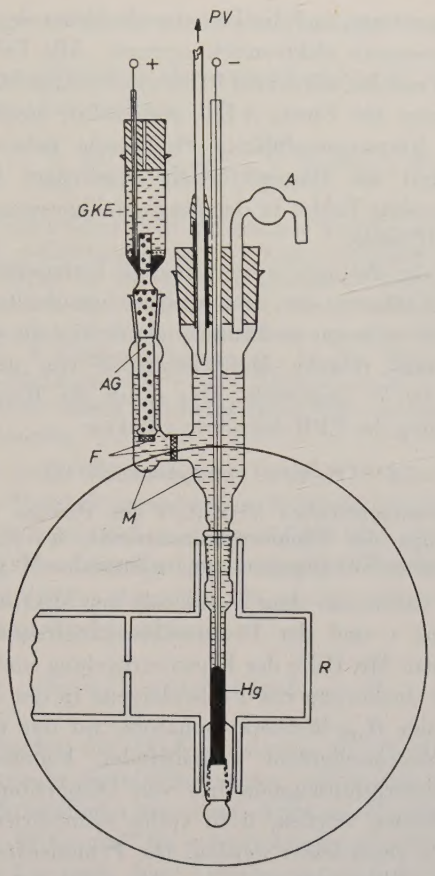


Abb. 1. Elektrolysezelle (R H_{102}-Resonator, Hg Quecksilber, M Meßlösung, F Glasfritten, AG Agar-Gel, GKE gesättigte Kalomelelektrode, A Gasaustritt, PV Probenvorbereitungs-Apparatur [33]).

Das Leitsalz TPAP wurde durch Neutralisation einer von der Firma Serva, Heidelberg, bezogenen Tetrapropylammoniumhydroxyd-Lösung mit Perchlorsäure dargestellt. Es wurde — ebenso wie die von der Firma Fluka AG., Buchs SG (Schweiz), bezogenen Kohlenwasserstoffe — mehrfach umkristallisiert und über P_2O_5 getrocknet. Die neutralen Radikale Triphenylmethyl und Pentaphenylcyclopentadienyl wurden aus dem Chlorid bzw. Bromid durch Reaktion mit molekularem Silber in wasser- und sauerstofffreiem Benzol hergestellt [34].

2. *EPR-Spektrometer*

Für die EPR-Messungen stand ein hochauflösendes AEG-Spektrometer vom Typ 12X mit 125 kHz-Feldmodulation zur Verfügung [35]. Die Klystronfrequenz (X-Band) wird mit Hilfe einer 90 kHz-

[31] G. J. HOIJTINK, private Mitteilung 1964.
[32] L. G. STOODLEY, J. Electron. Control. **14**, 531 [1963].
[33] K. MÖBIUS, Z. Angew. Phys. **17**, 534 [1964].
[34] Die Substanzen Triphenylmethylchlorid und Pentaphenylcyclopentadienylbromid verdanke ich Herrn Dr. H. KURRECK.
[35] F. SCHNEIDER, AEG-Mitt. **52**, 498 [1962].

Regelspannung auf die Resonanzfrequenz des H_{102}-Meßresonators elektronisch geregelt. Alle Feldmessungen wurden mit einem Protonenresonanz-Magnetfeldmesser der Firma A E G ausgeführt, dessen mit 50 Hz frequenzmodulierte Flachsonde neben dem Resonator im Magnetluftspalt angeordnet war [36]. Der absolute Fehler in der Magnetfeldmessung liegt bei ± 10 mOe.

Um die geringen systematischen Unterschiede in den g-Faktoren der aromatischen unsubstituierten Radikale erfassen zu können, wurde für die g-Faktoren eine relative Meßgenauigkeit von wenigen ppm (10^{-6}) angestrebt. Der durch die Resonanzbedingung der EPR definierte g-Faktor

$$g = (\gamma_p \hbar/\mu_B) \cdot (\nu/\nu_p) \equiv C \cdot (\nu/\nu_p) \qquad (5)$$

(γ_p gyromagnetisches Verhältnis des Protons in der Meßlösung der Protonenresonanzsonde, $\hbar = h/2\pi$, h Plancksches Wirkungsquantum, μ_B Bohrsches Magneton)

wurde direkt aus dem Verhältnis der Mikrowellenfrequenz ν und der Protonenresonanzfrequenz ν_p gemessen. Mit Hilfe der Klystronregelung und sorgfältiger Justierung der Probenküvette in der Mittelebene des H_{102}-Rechteckresonators, wo das elektrische Mikrowellenfeld verschwindet, konnten die EPR-Absorptionssignale frei von Dispersionsanteilen gehalten werden, d. h. völlig symmetrisch zur Nullinie geschrieben werden. Die Protonenfrequenz und die Klystronfrequenz wurden möglichst gleichzeitig mit zwei Frequenzzählern (Beckman Modelle 7175 H und 7370 H mit Transferoszillator Modell 7580 H) gemessen. Die Zeitbasen beider Zähler weichen weniger als 1 ppm voneinander ab, in dieser Größe liegt auch der Zählfehler von ν_p infolge der Frequenzmodulation des NMR-Feldmessers.

Der mittlere zufällige Fehler des aus 6 Einzelmessungen bestimmten Mittelwertes des Frequenzverhältnisses ν/ν_p beträgt ± 2 ppm bis ± 5 ppm. Der Faktor C läßt sich durch das Frequenzverhältnis der Protonenresonanz und der Zyklotronresonanz langsamer freier Elektronen im gleichen Magnetfeld ausdrücken ($C = 2 \cdot \nu_p/\nu_{zyk}$) [37]. Das Verhältnis ν_p/ν_{zyk} ist von Franken und Liebes [38] auf ± 5 ppm genau gemessen worden. Unter Benutzung dieses Meßwertes wird

$$C = 3{,}04200 \pm 5 \text{ ppm}, \qquad (6)$$

wenn ν in GHz und ν_p in MHz gemessen werden. Um folgende systematische Fehler wurden alle g-Faktoren korrigiert: Feldabweichungen zwischen EPR-Proben und NMR-Feldmeßsonde, Linienverschiebungen durch Effekte zweiter Ordnung (vgl. Kapitel II, 1). Verschiebungen des g-Faktors infolge des diamagnetischen Lösungsmittels liegen bei 1 ppm [39] und wurden vernachlässigt.

II. Theorie

Da in aromatischen Kohlenwasserstoffen die π- und σ-Systeme in nullter Näherung sowohl Coulomb- als auch resonanzentkoppelt sind, lassen sich die π-Elektronen getrennt vom σ-System behandeln. Der allgemeine Hamilton-Operator des π-Systems läßt sich in zwei Hauptanteile zerlegen:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{magn}. \qquad (7)$$

H_0 beschreibt das gesamte π-System ohne magnetische Wechselwirkungsglieder, seine spezielle Form ist für die Berechnung von Energie und Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons nach den verschiedenen Molekülbahntheorien entscheidend. $\hat{H}_{magn}$ berücksichtigt neben der restlichen π-σ-Wechselwirkung die Wechselwirkungen der π-Elektronen und der Kerne mit einem äußeren Magnetfeld H^a und mit inneren Zusatzmagnetfeldern.

1. Magnetischer Anteil des Hamilton-*Operators*

In der EPR-Spektroskopie organischer Radikale bei Magnetfeldern von 3 kOe ist der Grenzfall des starken Feldes gegeben und in $\hat{H}_{magn}$ lassen sich die Kern-Zeeman-Aufspaltung, die Aufspaltung durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Kerne und der diamagnetische Anteil vernachlässigen gegenüber der Zeeman- und Hfs-Aufspaltung des Energieniveaus des ungepaarten Elektrons sowie seiner Spin-Bahn-Wechselwirkung.

$$\hat{H}_{Zeem} = g_0 \mu_B \cdot \hat{S}_z \cdot H^a;$$

$$\hat{H}_{Hfs} = \frac{8\pi}{3} \hbar^2 \cdot \gamma_e \cdot \gamma_K |\psi(0)|^2 \cdot \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad [40];$$

$$\hat{H}_{LS} = \lambda \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}.$$

[36] H. Winterhoff, AEG-Mitt. **53**, 277 [1963].
[37] R. Honerjäger u. E. Klein, Z. Phys. **169**, 32 [1962].
[38] S. Liebes jr. u. P. Franken, Phys. Rev. **116**, 633 [1959].
[39] A. D. Buckingham, T. Schaefer u. W. G. Schneider, J. Chem. Phys. **32**, 1227 [1960].

[40] Bei diesem Hfs-Anteil handelt es sich um den isotropen Aufspaltungsanteil (Fermi-Kontaktterm), der allein zu berücksichtigen ist, da sich alle anisotropen Hfs-Anteile bei der durchgeführten EPR-Untersuchung an Radikallösungen geringer Viskosität herausmitteln [41].

Die Bedeutung der einzelnen Symbole ist konventionell [41].

In der ersten Näherung des starken Feldes ($H^a \gg$ Aufspaltungskonstante a) lassen sich im Resonanzfall die Energieniveaus des ungepaarten Elektrons durch eine diskrete Folge von Resonanzfeldstärken des äußeren Feldes ausdrücken [41]:

$$^{(1)}H^a_{res} = \frac{h\nu}{g\,\mu_B} - \sum_i a_i m_{I_i} \equiv H_0 - \sum_i a_i m_{I_i} \,. \quad (8)$$

Hierin ist $g = g_0 + \Delta g$ der gemessene g-Faktor. Die Summation erstreckt sich über alle Kerne mit Kernspin $I \neq 0$. H_0 ist das äußere Feld im Spektrenschwerpunkt.

In der zweiten Näherung des starken Feldes ist Folge der Resonanzfeldstärken [42, 43]

$$^{(2)}H^a_{res} = H_0 - \sum_p a_p m_{I_p} - \sum_p \frac{a_p^2}{2\,H_0}\,[I_p(I_p+1) - m^2_{I_p}]\,; \quad (9)$$

p kennzeichnet die Gruppen $\alpha, \beta \ldots$ aus jeweils n_p äquivalenten Protonen,

$$I_p = \sum_i I_{p_i}, \sum_i I_{p_i} - 1, \ldots \left| m_{I_p} \right| .$$

Mit $n_{p\,max} = 4$, $a_{max} \approx 7$ Oe und $H_0 \approx 3{,}3$ kOe läßt sich für die hier untersuchten Radikalionen eine maximale Aufspaltung zwischen den Zusatzlinien zweiter Ordnung von 45 mOe abschätzen, so daß die Linien zweiter Ordnung mit einem 125 kHz-Spektrometer wegen der Modulationsverbreiterung nicht aufgelöst werden können. Die Verschiebung der Hfs-Linien gegen ihre Lage erster Ordnung ($H_0 - a_p m_{I_p}$) ist durch den Abstand des Unterstruktur-Schwerpunktes von diesem Feldwert gegeben. Da für Protonen allgemein

$$\text{Schwerpunkt } \{I_p(I_p+1)\} = \tfrac{1}{2}\, n_p + m^2_{I_p} \quad (10)$$

gilt [44], wird das gesamte EPR-Spektrum nach kleineren Feldern um den Betrag

$$\delta H = -\frac{1}{4\,H_0} \cdot \sum_{p=\alpha,\beta,\ldots} n_p\, a_p^2 \quad (11)$$

verschoben. Aus dem Abstand zweier Hfs-Komponenten erhält man weiterhin exakt die Aufspaltungskonstante a, da δH unabhängig von m_I ist. Dagegen bedingt der verschobene Spektrenschwerpunkt einen zu groß gemessenen g-Faktor. Für die hier im X-Band untersuchten Radikale beträgt die erforderliche relative Korrektur im Mittel -2 ppm.

[41] D. J. E. Ingram, Free Radicals as Studied by EPR, Butterworth, London 1958.
[42] F. Bloch, Phys. Rev. **102**, 104 [1956].

2. Magnetfeldfreier Anteil des Hamilton-*Operators*

Der vollständige Hamilton-Operator $\hat{H}_0$ für das π-System hat die Form

$$\hat{H}_0 = -\sum_{i=1}^{M} \hbar^2/(2\,m) \cdot \Delta_i - \sum_{i,r}^{M,N} Z_r\, e^2/r_{ir} + \hat{W}_{\pi\pi} \quad (12)$$

Das erste Glied stellt die gesamte kinetische Energie der M π-Elektronen dar (Δ Laplace-Operator), das zweite Glied ist die gesamte potentielle Energie der π-Elektronen im Potentialfeld der durch 1s-Rumpf- und σ-Elektronen abgeschirmten effektiven Kernladungen $Z_r\, e$ der N Kohlenstoffatome. (r_{ir} ist der Abstand des i-ten π-Elektrons vom r-ten C-Atomkern.) $\hat{W}_{\pi\pi}$ ist die Störenergie durch Wechselwirkung der π-Elektronen untereinander.

Die beim Zusammentritt von N C-Atomen zu einem Molekül entstehenden N Molekülbahnen ψ_j (MO's) lassen sich nach der LCAO-Methode durch lineare Kombination der N 2 p_z-Kohlenstoff-Atombahnen (AO's) darstellen, die im folgenden mit φ_r abgekürzt werden sollen:

$$\psi_j = \sum_{r=1}^{N} c_{jr}\, \varphi_r\,, \quad j = 1, \ldots, N\,. \quad (13)$$

Das Quadrat der AO-Koeffizienten c_{jr} gibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines π-Elektrons in der j-ten Molekülbahn am r-ten C-Atom an. Die Energien E_j der MO's und die entsprechenden Koeffizienten c_{jr} werden nach dem Variationsprinzip minimaler Energie des π-Systems bestimmt.

2.1 Hückelsche Molekülbahntheorie

In der Hückelschen MO-Theorie (HMO-Theorie) wird jede π-π-Wechselwirkung explizit vernachlässigt ($\hat{W}_{\pi\pi} = 0$). Die Gesamtwellenfunktion kann somit in N Einelektronen-MO's ψ_j separiert werden:

$$\Phi_\pi = \prod_{j=1}^{N} \psi_j^{n_j} \quad \text{mit} \quad E(\pi) = \sum_{j=1}^{N} n_j E_j\,, \quad (14)$$

wenn die Zustände entsprechend dem Pauli-Prinzip (Besetzungszahl $n_j = 0$, 1 bzw. 2) besetzt sind.

Die Energieminimierung, die mit dem Einelektronen-Hamilton-Operator $\hat{H}$ durchzuführen ist, führt auf ein simultanes Gleichungssystem aus N Gleichungen der Form [1]

$$\sum_{r=1}^{N} c_{jr}(H_{rs} - S_{rs} \cdot E_j) = 0\,; \quad j, s = 1,2, \ldots, N \quad (15)$$

[43] W. A. Anderson, Phys. Rev. **102**, 151 [1956].
[44] D. Kivelson, J. Chem. Phys. **33**, 1094 [1960].

mit folgenden Abkürzungen:

$$H_{rr} \equiv \int \varphi_r \hat{H} \varphi_r \, d\tau \quad (\text{„COULOMB-Integrale“}), \tag{16}$$

$$H_{rs} \equiv \int \varphi_r \hat{H} \varphi_s \, d\tau \quad (\text{„Resonanz“- oder „Bindungsintegrale“}), \tag{17}$$

$$\left.\begin{aligned} S_{rr} &\equiv \int \varphi_r \varphi_r \, d\tau \\ S_{rs} &\equiv \int \varphi_r \varphi_s \, d\tau \end{aligned}\right\} \quad (\text{„Überlappungs-Integrale“}) \tag{18}$$

Das HMO-Verfahren ist durch folgende zusätzliche Vereinfachungen ausgezeichnet:

a) Die einzelnen AO's werden auch im Molekül als orthonormal vorausgesetzt, d. h. $S_{rs} = 1$ oder 0 für $r = s$ oder $r \neq s$ (keine Überlappung der AO's).

b) Die COULOMB-Integrale H_{rr} und Bindungsintegrale H_{rs} (r, s benachbart) werden für die Klasse der aromatischen Kohlenwasserstoffe an allen Positionen gleichgesetzt und konstant angenommen, d. h. $H_{rr} = \alpha_0$, $H_{rs} = \beta_0$. Für nichtbenachbarte AO's werden die H_{rs} gleich Null gesetzt. Mit diesen Annahmen läßt sich die Energie E_j in der Form

$$E_j = \alpha_0 + m_j \beta_0; \qquad \alpha_0, \beta_0 < 0 \tag{19}$$

darstellen, worin $m_j = -(\alpha_0 - E_j)/\beta_0$ den HÜCKELschen Energiekoeffizienten bedeutet. Das Gleichungssystem (15) vereinfacht sich dann in Matrixschreibweise zu einem Eigenwertproblem der Form

$$\mathfrak{M}\,\mathfrak{x} = m\,\mathfrak{x}; \tag{20}$$

$\mathfrak{M}$ ist die HÜCKELsche topologische Matrix, deren Zeilen- und Spaltennumerierung mit der Numerierung der C-Atome im Kohlenwasserstoff übereinstimmt und somit die spezielle Molekülstruktur widerspiegelt. Ihre Hauptdiagonale enthält nur Nullen, die anderen Plätze bestehen aus den Ziffern 1 oder 0, je nachdem β_{rs}/β_0 für benachbarte oder nicht benachbarte C-Atome eingesetzt wird. Das Matrixdiagonalisierungs-Verfahren nach JACOBI [45] liefert nicht nur die Eigenwerte m_j, sondern im gleichen Rechengang auch die Eigenvektoren $\mathfrak{x}_j = (c_{jr})$ [46].

Aus der Orthonormalitätsbedingung folgt die Zusatzbedingung

$$\sum_{r=1}^{N} c_{jr}^2 = 1. \tag{21}$$

Für ebene alternierende Kohlenwasserstoffe (AH's) sind die Lösungen des Eigenwertproblems (20) von der Form [1]

N geradzahlig:

$$m_j = \pm\mu_1, \ldots, \pm\mu_{N/2}; \quad j = 1, 2, \ldots, N;$$

N ungeradzahlig: (22)

$$m_n = 0 \quad ; \quad n = (N+1)/2 \; ;$$

$$m_j = \pm\mu_1, \ldots, \pm\mu_{N/2}; \quad j = 1, 2, \ldots, N, \; j \neq n \; .$$

Die Energieniveaus E_j sind also symmetrisch um das Niveau $E_j = \alpha_0$ ($m_j = 0$) verteilt. Dieses Niveau ist für „geradzahlig alternierende Kohlenwasserstoffe (even-AH's) als nichtentartetes Niveau nicht realisiert. Bei den „ungeradzahlig alternierenden Kohlenwasserstoffen“ (odd-AH's) hat das zusätzliche Energieniveau den Koeffizienten $m_j = m_n = 0$.

Nach LONGUET-HIGGINS [47] sind bei den AH's nicht nur die m_j-Werte, sondern auch die AO-Koeffizienten c_{jr} der korrespondierenden bindenden und antibindenden Molekülbahnen betragsmäßig gleich, d. h.

$$c_{jr}^2 (m_j = +\mu) = c_{jr}^2 (m_j = -\mu). \tag{23}$$

In der angelsächsischen Literatur wird die theoretische Konsequenz (22) und (23) als „pairing theorem“ für AH's bezeichnet.

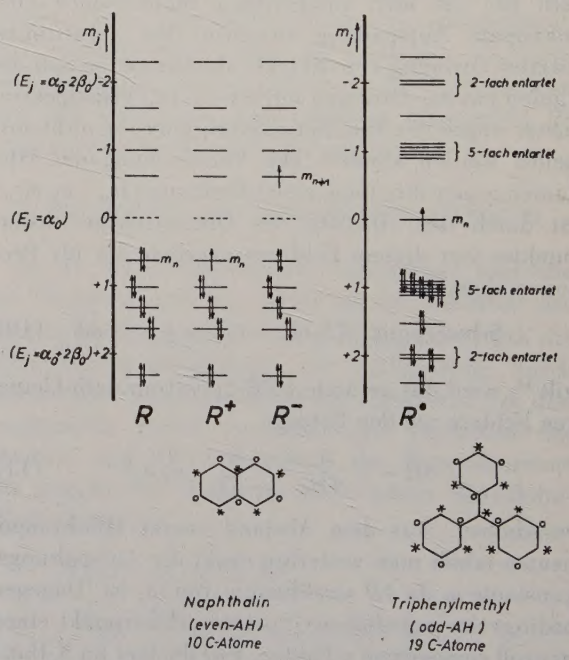


Abb. 2. Energieniveauschema alternierender Kohlenwasserstoffe.

[45] R. ZURMÜHL, Matrizen und ihre technischen Anwendungen, Springer, Berlin 1961.

[46] Das JACOBI-Verfahren steht als Rechenprogramm für die IBM-7040 im AEG-Forschungsinstitut Frankfurt zur Verfügung.

[47] H. C. LONGUET-HIGGINS, J. Chem. Phys. **18**, 265 [1950].

In Abb. 2 ist am Beispiel des Naphthalins (even-AH mit $N = 10$) und des Triphenylmethyls (odd-AH mit $N = 19$) dargestellt, wie die einzelnen Niveaus E_j nach dem Aufbau- und PAULI-Prinzip mit jeweils zwei π-Elektronen verschiedener Spinstellung besetzt werden.

Auf Grund des „pairing theorem" besitzt das ungepaarte Elektron im R^+ und R^- von even-AH's am r-ten C-Atom die gleiche Aufenthaltswahrscheinlichkeit oder „Spindichte" ϱ_r.

Die Spindichte am r-ten C-Atom ist definiert durch

$$\varrho_r = c_{or}^2 . \tag{24}$$

(Der Index o steht für „odd" und soll die nur halbbesetzte MO-Bahn kennzeichnen.)

Eine weitere Konsequenz des „pairing theorem" ist die Betragsgleichheit der Überschußladungen ε_r am r-ten C-Atom für positive und negative Ionen ($\varepsilon_r^- = -\varepsilon_r^+$), wobei

$$\varepsilon_r = 1 - \left(2 \sum_{j=1}^{N'} c_{jr}^2 + c_{or}^2 \right). \tag{25}$$

(Die Summation erstreckt sich nur über die mit jeweils zwei Elektronen vollbesetzten MO's.) In der HMO-Theorie sind Spindichte und Überschußladung betragsmäßig gleich [48]:

$$\varrho_r = |\varepsilon_r| . \tag{26}$$

2.2 McLachlansche Molekülbahntheorie

Die bisherigen theoretischen Voraussetzungen von konstanten COULOMB- und Bindungsintegralen lassen sich zur Anpassung an spezielle Probleme, wie sie z. B. bei Molekülen mit Heteroatomen oder tordierten Bindungen vorliegen, durch Variation von α_0 und β_0 verfeinern, ohne daß dadurch der Rahmen der HMO-Theorie verlassen wird [1].

Die explizite Berücksichtigung der π-Elektronenwechselwirkung im HAMILTON-Operator (12) erfolgt durch sogenannte self-consistent-field (SCF)-Wellenfunktionen [49]. Als nullte Näherung einer Vielelektronen-Wellenfunktion wird die SLATER-Determinante $\tilde{\Phi}_\pi$ benutzt, die sich aus den Spinbahnen

$$\tilde{\psi}_k = \psi_j(\mathfrak{r}_j) \cdot \sigma(S_Z) \quad \text{zusammensetzt}$$

[$k = 1, 2, \ldots, M$, $j = 1, 2, \ldots, M/2$ oder $(M+1)/2$ für M gerade oder ungerade; $\mathfrak{r}_j$ Ortskoordinaten des j-ten Elektrons, $\sigma(S_Z)$ Spinfunktion mit $\sigma(+\frac{1}{2}) = \alpha$ und $\sigma(-\frac{1}{2}) = \beta$].

Nach HARTREE und FOCK [49] führen die Austauschkräfte dazu, daß zwei Elektronen mit parallelen Spinkomponenten im Mittel weiter voneinander entfernt sind als zwei Elektronen mit antiparallelen Spins. Folglich erfahren die Elektronen mit α-Spin (↑) im räumlichen Mittel eine geringere Abstoßung durch das ungepaarte α-Elektron als die Elektronen mit β-Spin (↓), so daß sich die beiden Elektronen eines HÜCKELschen Elektronenpaares in verschiedenen MO's bewegen, wobei die Größe der ungepaarten α-Spindichte an den einzelnen C-Atomen die Stärke der Energieverschiebung bestimmt (Spinpolarisation).

Nach McLACHLAN [2] läßt sich die Spinpolarisation in erster Näherung dadurch berücksichtigen, daß für alle gepaarten α-Elektronen das COULOMB-Integral am r-ten C-Atom um einen Betrag $\Delta\alpha_r$ verringert wird, der der ungepaarten α-Spindichte ϱ_r dort proportional ist:

$$\Delta\alpha_r = 2 \varkappa \beta_{\text{eff}} \varrho_r . \tag{27}$$

Für die gepaarten β-Elektronen und das ungepaarte α-Elektron wird das COULOMB-Integral weiterhin für alle C-Atome konstant angenommen; ebenso gilt – wie in der HMO-Theorie – ein konstantes Bindungsintegral β_{eff} für alle C – C-Bindungen. In (27) ist $\varkappa$ eine Konstante, deren Zahlenwert für aromatische Kohlenwasserstoffe zu $\varkappa = 1, 2$ berechnet wurde [2]. Mit den um $\Delta\alpha_r$ korrigierten COULOMB-Integralen ergeben sich für die gepaarten α-Elektronen AO-Koeffizienten c'_{jr} ($j = 1, 2, \ldots, N'$), die von den HÜCKELschen Werten c_{jr} abweichen, während für die gepaarten β-Elektronen die HÜCKELschen c_{jr} erhalten bleiben. Zur gesamten Spindichte trägt auch die nichtkompensierte α-Spindichte im gepaarten π-System bei:

$$\varrho_r = c_{or}^2 + \sum_{j=1}^{N'} (c_{jr}'^2 - c_{jr}^2) , \tag{28}$$

summiert wird über alle paarweise besetzten MO's. Die c'_{jr} erhält man durch Diagonalisierung der $\mathfrak{M}'$-Matrix, bei der in der Hauptdiagonale keine Nullen mehr stehen, sondern die Größen $2 \varkappa \varrho_r$. Für den ersten Iterationsschritt wird für ϱ_r die HÜCKELsche α-Spindichte c_{or}^2 eingesetzt. Die Überschußladung ε_r erhält man in der gleichen Näherung zu

$$\varepsilon_r = 1 - \left\{ \sum_{j=1}^{N'} (c_{jr}'^2 + c_{jr}^2) + c_{or}^2 \right\}, \tag{29}$$

[48] M. J. S. DEWAR, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3345 [1952].

[49] M. KOTANI, K. OHNO u. K. KAYAMA in S. FLÜGGE, Handbuch der Physik, Bd. 37/2, Springer, Berlin 1961.

ϱ_r und ε_r sind also nicht mehr betragsmäßig gleich. Positive und negative Radikalionen haben aber weiterhin gleiche Spindichten, d. h. auch in der McLachlanschen Theorie gilt das „pairing theorem“ [2].

Aus (28) folgt, daß negative Spindichten auftreten können, wodurch $\sum_{r=1}^{N} |\varrho_r| > 1$ wird, wenn auch die Normierungsbedingung (21) weiterhin in der Form $\sum_r \varrho_r = 1$ gilt.

Ein Mangel der McLachlanschen Theorie besteht darin, daß die Slater-Determinante $\tilde{\Phi}_\pi$ nicht Eigenfunktion des Operators $\hat{\mathbf{S}}^2$ ist [2]. Dieser Nachteil läßt sich prinzipiell durch die nachträgliche Anwendung von Projektionsoperatoren (Annihilatoren) beseitigen, die aus $\tilde{\Phi}_\pi$ diejenigen Anteile höherer Multiplizität entfernen, die nicht Eigenfunktion von $\hat{\mathbf{S}}^2$ mit dem vorgegebenen Eigenwert $S(S+1) = 0{,}75$ sind [50].

3. Zusammenhang zwischen g-Faktorverschiebung und π-Bahnenergie

Die an aromatischen Radikalen gemessene Abweichung Δg von dem g-Faktor des freien Elektrons g_0 zeigt, daß die Bahnmomente der π-Elektronen nicht vollständig unterdrückt werden und eine restliche Spin-Bahn-Wechselwirkung besteht. Die restlichen Bahnmomente erzeugen die für Δg verantwortlichen Zusatzmagnetfelder δH.

An Hand eines einfachen Modells soll veranschaulicht werden, wie es auf Grund einer σ-π-Austauschwechselwirkung zu nichtverschwindenden Matrixelementen des Bahndrehimpulses $\langle 0 | \hat{\mathbf{L}} | n \rangle$ zwischen dem Grundzustand $\langle 0 |$ und dem ersten angeregten Zustand $| n \rangle$ des Radikals kommt und wie das resultierende Δg mit der π-Bahnenergie des ungepaarten Elektrons zusammenhängt.

In Abb. 3 sind das höchste vollbesetzte bindende Energieniveau E_σ, das erste angeregte Niveau $E_\sigma{}^*$ und das tiefste halbbesetzte Niveau E_π am Beispiel des negativen Radikalions R^- eines even-AH wiedergegeben (die Niveaus des entsprechenden R^+-Ions und des neutralen Radikals $R^\cdot$ eines odd-AH sind gestrichelt eingezeichnet). E_π befindet sich um den Betrag δE über dem nichtbindenden Niveau $m_n = 0$ (im R^+-Ion liegt E_π um den gleichen Betrag δE darunter). Der Abstand ΔE_0 ist charakteristisch für die gesamte Molekülklasse, alle Strukturunterschiede finden ihren Ausdruck durch δE. Bei den Konfigurationen der Elektronen in den einzelnen Niveaus sind abkürzend nur die Spinstellungen α ($\uparrow$) und β ($\downarrow$) angegeben.

Die Konfigurationswechselwirkung läßt sich bekanntlich dadurch berücksichtigen, daß der Wellenfunktion des Grundzustandes solche Wellenfunktionen der angeregten Zustände zugemischt werden, die die gleichen Symmetrieeigenschaften und die gleiche Multiplizität haben.

In Abb. 3 sind die drei möglichen angeregten Zustände gleicher Anregungsenergie aufgezeichnet, aus

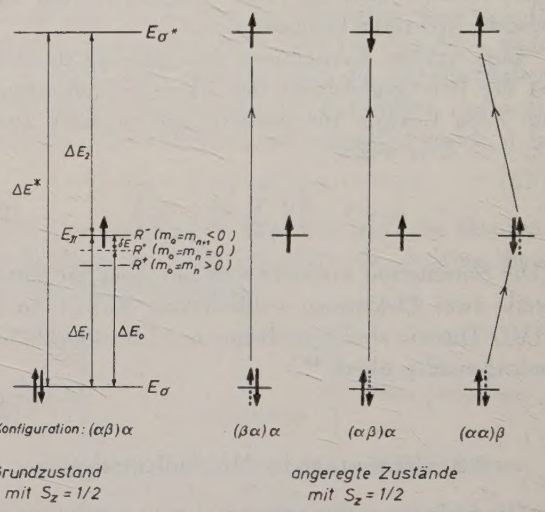


Abb. 3. Elektronenanregungen im σ- und π-System alternierender Kohlenwasserstoffe.

denen sich $| n \rangle$ zusammensetzt. Da $|\Delta E_1|$ und $|\Delta E_2|$ kleiner als die Anregungsenergie $|\Delta E^*|$ sind [51], können angeregte Zustände nicht nur durch direkte $\sigma \rightarrow \sigma^*$-Anregungen, sondern auch durch Spinaustausch im π-System realisiert werden, wodurch es zu einem Triplett-Zustand $(\alpha\alpha)$ im σ-System kommt. Wegen der unterschiedlichen Symmetrieeigenschaften der σ- und π-Elektronen muß man die zum Triplett-Zustand führenden Teilanregungen $\sigma(\beta) \rightarrow \pi(\beta)$ und $\pi(\alpha) \rightarrow \sigma^*(\alpha)$ zusammen betrachten.

In Abb. 4 ist die $\sigma \rightarrow \pi \rightarrow \sigma^*$-Elektronenanregung modellmäßig an einem herausgegriffenen C-Atom eines aromatischen C – H-Fragmentes skizziert. Eine durch den Doppelpfeil angedeutete $\sigma \rightarrow \pi \rightarrow \sigma^*$-Anregung, die z. B. in der x-y-Ebene des moleküleige-

[50] A. T. Amos u. L. C. Snyder, J. Chem. Phys. **41**, 1773 [1964].

[51] H. M. McConnell u. R. E. Robertson, J. Phys. Chem. **61**, 1018 [1957].

nen rechtwinkligen Koordinatensystems erfolgt, entspricht anschaulich einer Bahnbewegung des Elektrons in dieser Ebene um das C-Atom als Zentrum, wodurch eine Bahndrehimpulskomponente L_x in x-Richtung auftritt [52]. Die Größe des mit L_x verbun-

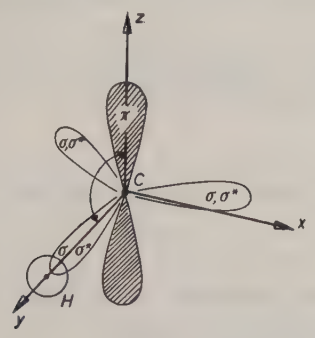


Abb. 4. Modell einer $\sigma \rightarrow \pi \rightarrow \sigma^*$-Elektronenanregung eines C-H-Fragmentes.

denen magnetischen Zusatzfeldes δH_x erhält man aus den HAMILTON-Operatoren, die die magnetischen Zusatzenergien der ZEEMAN- und Spin-Bahn-Wechselwirkung beschreiben:

$$\hat{H}_{\text{magn}} = g_0\,\mu_B\left[\left(H_x + \frac{\lambda\,\hat{L}_x}{g_0\,\mu_B}\right)\hat{S}_x + H_y\,\hat{S}_y + H_Z\,\hat{S}_Z\right]. \tag{30}$$

Mit der maximalen Bahndrehimpulskomponente eines p-Elektrons (in Einheiten von $\hbar$) von $L_x = 1$ wird

$$\delta H_x{}^0 = \lambda/(g_0\,\mu_B) = 3\,\delta H^0,$$

da in Radikallösungen, in denen sich alle anisotropen Anteile infolge der Wärmebewegung herausmitteln,

$$\delta H^0 = \tfrac{1}{3}(\delta H_x{}^0 + \delta H_y{}^0 + \delta H_Z{}^0)$$

mit $$\delta H_y{}^0 = \delta H_Z{}^0 = 0\,.$$

Durch den Index 0 soll ausgedrückt werden, daß dieses Zusatzfeld nur bei unbehindertem Umlauf eines p-Elektrons um das C-Atom voll wirksam wird. Im vorliegenden Fall einer $\sigma \rightarrow \pi \rightarrow \sigma^*$-Anregung müssen aber die Energieschwellen ΔE_1 und ΔE_2 überwunden werden. Als Maß für die Stärke des effektiv wirksamen Zusatzfeldes δH kann das Verhältnis aus der freien Präzessionsenergie eines p-Elektrons im äußeren Feld H^a ($m_l = 1$, $g = 1$) und der Energieschwellen ΔE_1 und ΔE_2 angesehen werden, so daß

$$\delta H = \frac{\mu_B\,H^a}{\Delta E_1}\cdot\frac{\lambda}{3\,g_0\,\mu_B} - \frac{\mu_B\,H^a}{\Delta E_2}\cdot\frac{\lambda}{3\,g_0\,\mu_B} = \frac{\lambda\,H^a}{3\,g_0}\left(\frac{1}{\Delta E_1} - \frac{1}{\Delta E_2}\right)$$

Hierin beschreibt der erste Summand die $\sigma \rightarrow \pi$-Teilanregung, der zweite die $\pi \rightarrow \sigma^*$-Teilanregung, der ein $L_x = -1$ entspricht. Mit $\Delta g = -g_0\,\delta H/H^a$ wird

$$\Delta g = -\frac{\lambda}{3}\left(\frac{1}{\Delta E_1} - \frac{1}{\Delta E_2}\right). \tag{31}$$

Der Spin-Bahn-Kopplungsparameter λ von C-Atomen ist positiv ($\lambda = 28\ \text{cm}^{-1}$ [53]), alle Energiedifferenzen in Abb. 3 sind dagegen negative Größen. Damit vergrößert die $\sigma \rightarrow \pi$-Teilanregung den gemessenen g-Faktor gegenüber g_0, wogegen die $\pi \rightarrow \sigma^*$-Teilanregung ihn verkleinert. Wegen $|\Delta E_1| < |\Delta E_2|$ (l. c. [51]) sollte in aromatischen Radikalen stets der den g-Faktor vergrößernde Effekt überwiegen. Nach Abb. 3 ist:

$$\Delta E_1 = \Delta E_0 + \delta E;$$
$$\Delta E_2 \doteq \Delta E^* - \Delta E_1 = (\Delta E^* - \Delta E_0) - \delta E \equiv \Delta E^0 - \delta E$$
$$\text{mit} \qquad |\delta E| \ll |\Delta E_0|\,,\ |\Delta E^0|\,.$$

Durch Abbruch der Reihenentwicklung nach dem linearen Glied von δE wird mit $E_\pi = \alpha_0 - \delta E$ die g-Verschiebung in der „E_π-Darstellung"

$$\Delta g = \frac{\lambda}{3}\left[\frac{\alpha_0 + \Delta E^0}{(\Delta E^0)^2} + \frac{\alpha_0 - \Delta E_0}{(\Delta E_0)^2}\right] - \frac{\lambda}{3}\left[\frac{1}{(\Delta E^0)^2} + \frac{1}{(\Delta E_0)^2}\right]\cdot E_\pi \equiv A' + B'\cdot E_\pi\,. \tag{32}$$

In HÜCKELscher Näherung ist $E_\pi = \alpha_0 + m_0\,\beta_0$, so daß Δg in der „m-Darstellung" die Form hat

$$\Delta g = \frac{\lambda}{3}\left[\frac{1}{\Delta E^0} - \frac{1}{\Delta E_0}\right] - \frac{\lambda}{3}\,\beta_0\left[\frac{1}{(\Delta E^0)^2} + \frac{1}{(\Delta E_0)^2}\right]\cdot m_0 \equiv A + B\cdot m_0\,. \tag{33}$$

Die Größen A', B' bzw. A, B sind konstant, solange die COULOMB- und Bindungsintegrale α_0 und β_0 konstant sind.

Das Modell einer $\sigma \rightarrow \pi \rightarrow \sigma^*$-Elektronenanregung führt also zu einem linearen Zusammenhang zwischen Δg und der Energie eines Elektrons in der

[52] Bahndrehimpulskomponenten infolge von $\pi \rightarrow \pi^*$-Anregungen können nur durch Spin-Bahn-Wechselwirkung der π-Elektronen an benachbarten C-Atomen auftreten. Der Beitrag dieser Vielzentren-Wechselwirkungen zum g-Faktor kann vernachlässigt werden [51, 53, 54].

[53] D. S. MCCLURE, J. Chem. Phys. **17**, 905 [1949].
[54] D. S. MCCLURE, J. Chem. Phys. **20**, 682 [1952].

tiefsten halbbesetzten π-Bahn. Steigung und Abschnitt sind für die Molekülklasse charakteristisch. Aus (33) folgt, daß alle neutralen odd-AH-Radikale, wie z. B. Triphenylmethyl, den gleichen g-Faktor haben sollten.

A wird positiv, da $|\Delta E_0| < |\Delta E^0|$. Das Modell liefert auch ein positives B, da $\beta_0 < 0$. Folglich sollte R^+ ($m_0 > 0$) einen größeren g-Faktor haben als das korrespondierende R^- ($m_0 < 0$). Dem widersprechen aber die experimentellen Ergebnisse (vgl. Teil II).

Stone [3] hat kürzlich in einer halbquantitativen Theorie des g-Faktors von aromatischen Radikalen gezeigt, daß die m_0-Abhängigkeit von Δg nicht nur durch den Energieeffekt entsteht, sondern auch durch die explizit eingehenden AO-Koeffizienten c_{0r}. Nach der Abschätzung von Stone sollte der Einfluß der AO-Koeffizienten auf die Δg, m_0-Abhängigkeit stärker sein als der Einfluß der π-Bahnenergie, wodurch $B < 0$ wird.

Die experimentellen Ergebnisse werden im 2. Teil dieser Arbeit mitgeteilt [55].

[55] K. Möbius, Z. Naturforschg. **20 a**, 1102 [1965].

Untersuchung von einfachen π-Elektronensystemen mit Hilfe von Elektronenspin-Resonanz und Polarographie*

Teil II. Meßergebnisse und Diskussion

K. Möbius

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin **

(Z. Naturforschg. **20 a**, 1102—1116 [1965]; eingegangen am 23. März 1965)

In order to test the results of the MO-theories of Hückel and McLachlan, spin densities and energies of unpaired electrons of 10 aromatic hydrocarbon radicals have been measured by EPR and polarography. Eight negative ion radicals have been prepared electrolytically in solvents of high dielectric constant. This technique is found to yield "free" solvated radical ions with spin densities and π-orbital energies not noticeably affected by the medium. By eliminating solvent effects Hückel values of the Coulomb and resonance integrals α_0 and β_0 of the free ions could be measured. They turn out to depend strongly on the sign of the excess charge. The measurements of the splitting constants indicate that the Colpa-Bolton equation possibly overestimates charge effects on the σ-system at the expense of influences from non-neighbouring $2p_z$-AO's. In the case of alternant radical ions the Hückel MO's are better than those derived by McLachlan's theory, though qualitatively McLachlan's theory predicts negative spin densities correctly. The g-factor measurements, which are accurate within 2 ppm, confirm the linear relation between Δg and the Hückel coefficient m_0 of the lowest halfoccupied π-orbital recently deduced by Stone. On the other hand neutral odd-AH-radicals have g-factors about $4 \cdot 10^{-5}$ smaller than the theoretical values for $m_0 = 0$. A linear dependence has been found between Δg and the half-wave potential $U_{1/2}$ which provides the possibility to measure g-factors with an accuracy of about 10 ppm by measuring $U_{1/2}$-values. This method enables one to measure g-factors even for those AH-radical ions which could not yet be detected by EPR.

1. Zur Herstellung freier Ionen in Lösung

In verdünnten sauerstofffreien Radikallösungen können hauptsächlich noch drei Arten von Umgebungseinflüssen die EPR-Spektren bzw. die Polarogramme verfälschen: 1. Konzentrationseinfluß durch strukturähnliche diamagnetische Moleküle (Elektronenaustausch), 2. Einfluß des Lösungsmittels, 3. Einfluß des Gegenions.

Der Elektronenaustausch zwischen dem Radikalion und der nichtionisierten Ausgangssubstanz, die bei der elektrolytischen Erzeugung kurzlebiger Radikale innerhalb des Resonators stets im Überschuß vorhanden ist, bewirkt eine zusätzliche Linienverbreiterung. Durch Begrenzung der Einwaagekonzentration auf $\leqq 10^{-4}$ Mol/Liter läßt sich bei kurzlebigen Radikalen die Linienverbreiterung unter 10 mOe herabdrücken [1–3].

* D 188 (gekürzt, zweite Teilveröffentlichung)

** Diese Arbeit wurde im AEG-Forschungsinstitut Berlin-Reinickendorf durchgeführt.

[1] R. L. Ward u. S. I. Weissman, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3612 [1954].

[2] R. L. Ward u. S. I. Weissman, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2086 [1957].

[3] P. H. Rieger, I. Bernal, W. H. Reinmuth u. G. K. Fraenkel, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 683 [1963].

Sobald durch Sekundärreaktionen die Struktur des Radikalions verändert wird, wird der Elektronenaustausch erschwert. Erzeugt man z. B. durch eine Umpoltechnik in der Zelle nacheinander Phenazin(−), Phenazin(2−) und aus dem durch Abspalten von Protonen aus dem Lösungsmittel (Acetonitril) gebildeten Dihydrophenazin das positive Radikalion, so zeichnet sich das EPR-Spektrum dieses Ions — bei gleicher Radikalkonzentration — gegenüber dem Phenazin(−)-Spektrum durch extrem schmale Linien aus, obgleich die Ausgangssubstanz Phenazin im Überschuß vorhanden ist.

Die durch Solvatation der *unsubstituierten* aromatischen Radikale bewirkten Spindichte-Umverteilungen sind im Gegensatz zu Radikalen mit funktionellen Gruppen [4–9] so gering, daß sich die a_r^H selbst bei Zusatz von Protonendonatoren (Wasser, Phenol) zu aprotischen Lösungsmitteln im allgemeinen nur innerhalb der Linienbreite ändern [9]. Da auch die Halbwellenpotentiale vom Lösungsmittel abhängig sind, wurden alle $U_{1/2}$-Werte im gleichen Lösungsmittel (Acetonitril) gemessen.

Auch der Einfluß des Gegenions auf die gelösten Radikalionen ist für substituierte und unsubstituierte Aromaten verschieden [10–15].

Nach Hoijtink und Mitarbeitern [11–15] nimmt in Lösungsmitteln kleiner Dielektrizitätskonstante (DK) [Tetrahydrofuran (THF), DK = 6,0 [16], Dimethoxyäthan (DME), DK = 6,0 [16]] die Solvatation der *unsubstituierten* Ionen mit wachsender DK des Lösungsmittels (fallender Temperatur) und abnehmendem Radius der Gegenionen zu, bzw. die Ionenpaarbildung ab. Bei Zimmertemperatur liegen in vielen Lösungsmitteln kleiner DK die chemisch hergestellten Radikalionen als Kontakt-Ionenpaare vor. Dadurch beobachtet man eine zusätzliche Alkalimetall-Hyperfeinstruktur [17–19], wenn nicht die Geometrie des Lösungsmittelmoleküls trotz der kleinen DK für eine Solvatation besonders günstig ist [18–20]. Die Verwendung der großen Tetraalkylsalze als Leitsalze wird also in Lösungsmitteln kleiner DK zu erheblichen Verfälschungen führen. In Lösungsmitteln hoher DK dagegen, wie z. B. Acetonitril (CH_3CN, DK = 38 [16]) und Dimethylformamid (DMF, DK = 38 [21]), überwiegt von den beiden den Dissoziationsgrad des Ionenpaares bestimmenden Einflüssen — DK des Lösungsmittels und Größe des Gegenions — der Lösungsmitteleinfluß [22]. Nach unseren Messungen am negativen Anthracenion, das elektrolytisch in DMF mit den Leitsalzen $LiClO_4$, $NaClO_4$, $KClO_4$, TPAP und TBAP (Tetrabutylammoniumperchlorat) hergestellt wurde, bleiben die Abweichungen der a_r^H infolge der verschieden großen Gegenionen innerhalb der Fehlerbreite von $\pm 0{,}01$ Oe.

Bei den unsubstituierten Kohlenwasserstoffen war innerhalb der Fehlergrenzen von $\pm 0{,}02$ V keine Abhängigkeit der Halbwellenpotentiale von der Größe der Leitsalzionen festzustellen. Treten infolge von Ionenpaarbildung zeitabhängige Störungen des g-Faktors und der Hfs-Kopplungskonstante im Hamilton-Operator zusammen auf, so äußert sich das in einer Linienverbreiterung, die proportional zu m_I und m_I^2 ist [22, 23], d. h. Hfs-Linien, die symmetrisch zur Spektrenmitte liegen, haben verschiedene Linienbreiten und damit verschiedene Linienamplituden. Die vorliegenden EPR-Spektren haben sich als vollkommen symmetrisch erwiesen. Somit weisen die Meßbefunde der Polarographie und der EPR darauf hin, daß die in aprotischen Lösungsmitteln hoher DK elektrolytisch erzeugten Radikalionen als „freie" solvatisierte Ionen anzusehen sind.

2. Beschreibung der EPR-Spektren

Über EPR-Untersuchungen an chemisch hergestellten Radikalionen aromatischer Kohlenwasserstoffe

[4] J. Gendell, J. H. Freed u. G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. **37**, 2832 [1962].
[5] J. Pannell, Mol. Phys. **7**, 317 [1964].
[6] J. Pannell, Mol. Phys. **7**, 599 [1964].
[7] G. R. Luckhurst u. L. E. Orgel, Mol. Phys. **8**, 117 [1964].
[8] J. Q. Chambers, T. Layloff u. R. N. Adams, J. Phys. Chem. **68**, 661 [1964].
[9] P. Ludwig, T. Layloff u. R. N. Adams, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 4568 [1964].
[10] T. Kitagawa, T. Layloff u. R. N. Adams, Anal. Chem. **36**, 925 [1964].
[11] L. Holleck u. D. Becher, J. Electroanal. Chem. **4**, 321 [1962].
[12] M. E. Peover u. J. D. Davies, J. Electroanal. Chem. **6**, 46 [1963].
[13] A. C. Aten, J. Dieleman u. G. J. Hoijtink, Discussions Faraday Soc. **29**, 182 [1960].
[14] J. Dieleman, Dissertation, Vrije Universiteit te Amsterdam 1962.
[15] K. H. J. Buschow, Dissertation, Vrije Universiteit te Amsterdam 1963.
[16] J. L. Down, J. Lewis, B. Moore u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc., Lond. **1959**, 3767.
[17] E. König u. H. Fischer, Z. Naturforschg. **17 a**, 1063 [1962].
[18] N. M. Atherton u. S. I. Weissman, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1330 [1961].
[19] H. Nishiguchi, Y. Nakai, K. Nakamura, K. Ishizu, Y. Deguchi u. H. Takaki, J. Chem. Phys. **40**, 241 [1964].
[20] E. de Boer u. E. L. Mackor, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1513 [1964].
[21] G. R. Leader u. J. F. Gormley, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5732 [1951].
[22] A. H. Reddoch, J. Chem. Phys. **41**, 444 [1964].
[23] D. Kivelson, J. Chem. Phys. **33**, 1094 [1960].

haben bereits mehrere Autoren berichtet[18, 19, 24–31]. In den folgenden Abbildungen 1 a bis 1 k sind die EPR-Spektren von Biphenyl(−), Naphthalin(−), Anthracen(+) und (−), Phenanthren(−), Tetracen(+) und (−), Perylen(+) und (−), Pyren (−) und Pentacen(−) wiedergegeben. Alle negativen Radikalionen wurden elektrolytisch, alle positiven Radikalionen in konz. H_2SO_4 hergestellt und bei Zimmertemperatur vermessen. Die Einwaagekonzentration betrug ca. 10^{-4} Mol/Liter. Wegen ihrer Symmetrie sind von den Spektren, deren Zentrallinie gut getrennt von den anderen Linien ist, nur Halbspektren abgebildet. Unter jedes Spektrum ist die theoretische Rekonstruktion aus den Aufspaltungskonstanten gezeichnet. Die Zuordnung der a_r^H zu den einzelnen Positionen r im Radikal erfolgte über die Ergebnisse der HMO-Theorie.

In Abb. 1 f fallen die experimentellen Linienamplituden des Tetracen(+)-Spektrums wegen der linear von m_I^2 abhängigen Linienverbreiterung durch restliche anisotrope Hfs-Aufspaltungen zum Spektrumsrand hin zu klein aus[23, 27]. Die Hfs-Linien der negativen Radikalionen von Phenanthren, Perylen und Pentacen (Abb. 1 e, 1 i, 1 k) konnten nicht voll aufgelöst werden. In den abgebildeten theoretischen Rekonstruktionen wurden nur die Schwerpunktslinien eingezeichnet, die durch sukzessive Berechnung der Schwerpunkte zweier benachbarter Einzellinien gewonnen wurden, deren Abstand $H_i - H_{i-1}$ kleiner als die Linienbreite ΔH ist. Die resultierenden Intensitäten der Schwerpunktslinien wurden nach

$$\overline{J_i} = \frac{J_i + J_{i-1}}{1 + [(H_i - H_{i-1})/\Delta H]^2} \qquad (1)$$

berechnet. Der durch Benutzung dieser Gleichung entstehende Fehler der Intensitäten liegt unter 5%, solange $(H_i - H_{i-1})/\Delta H < 0{,}5$ und $0{,}1 \leqq J_i/J_{i-1} \leqq 10$ sind. Beim Anthracen(−) und Perylen(−) konnte die Einzellinienbreite um etwa den Faktor 2 verringert werden, wenn DMF an Stelle von Acetonitril als Lösungsmittel verwendet wurde. In vielen Fällen ließ sich durch Wahl von Phasenwinkeln $0 < \varphi < 90°$ zwischen der Modulationsspannung und der Steuerspannung des phasenempfindlichen Gleichrichters ΔH unter die Grenze von 90 mOe drücken, die durch die 125 kHz-Feldmodulation gegeben ist[27].

[24] A. Carrington u. J. dos Santos-Veiga, Mol. Phys.. **5**, 21 [1961].
[25] K. Markau u. W. Maier, Z. Naturforschg. **16 a**, 636 [1961].
[26] J. Townsend u. S. I. Weissman, J. Chem. Phys. **32**, 309 [1960].
[27] J. S. Hyde u. H. W. Brown, J. Chem. Phys. **37**, 368 [1962].
[28] G. J. Hoijtink, J. Townsend u. S. I. Weissman, J. Chem. Phys. **34**, 507 [1961].
[29] H. W. Brown u. R. C. Jones, J. Chem. Phys. **36**, 2809 [1962].
[30] H. W. Brown u. R. C. Jones, J. Chem. Phys. **37**, 1571 [1962].
[31] s. auch Literaturangaben in Teil I: K. Möbius, Z. Naturforschg. **20 a**, 1193 [1965].

3. Aufspaltungskonstanten und Spindichten

Nach McConnell und Chestnut[32] gilt für neutrale aromatische Kohlenwasserstoffe folgende Beziehung

$$a_r^H = Q_0 \cdot \varrho_r \qquad (2)$$

zwischen der isotropen Protonen-Aufspaltungskonstante und der π-Spindichte am zugehörigen C-Atom[33]. Der für ein neutrales C−H-Fragment berechnete σ-π-Kopplungsparameter Q_0 hat den Wert 28 Oe[35]. Die Gesamtaufspaltung der EPR-Spektren aromatischer Radikale sollte wegen $\sum_r \varrho_r = 1$ bei diesem Wert liegen; größere Abweichungen deuten auf negative Spindichten.

Für Radikalionen muß die einfache Beziehung (2) modifiziert werden, da der σ-π-Parameter von der Überschußladung ε_r am r-ten C-Atom abhängig wird. Kennzeichnet ϱ_0 die π-Spindichte und ε_0 die π-Überschußladung am C-Atom, das das H-Atom trägt, so ist nach Colpa und Bolton[36] die σ-Spindichte ϱ_H gegeben durch

$$\varrho_H = A\,\varrho_0 + B\,\varrho_0^2 + C\,\varrho_0\,\varepsilon_0 + \varrho_0 \sum_{R \neq 0} D_R\,\varepsilon_R\,, \qquad (3)$$

worin A, B, C und D_R Konstanten bedeuten und der Index R alle übrigen C-Atome kennzeichnet. Die Koeffizienten D_R beschreiben die Ladungseffekte durch die dem C−H-Fragment benachbarten C-Atome. Colpa und Bolton vernachlässigten die B- und D-Glieder, so daß

$$a_r^H = (Q_0 + K\,\varepsilon_r)\,\varrho_r \equiv Q_r \cdot \varrho_r; \qquad (4)$$

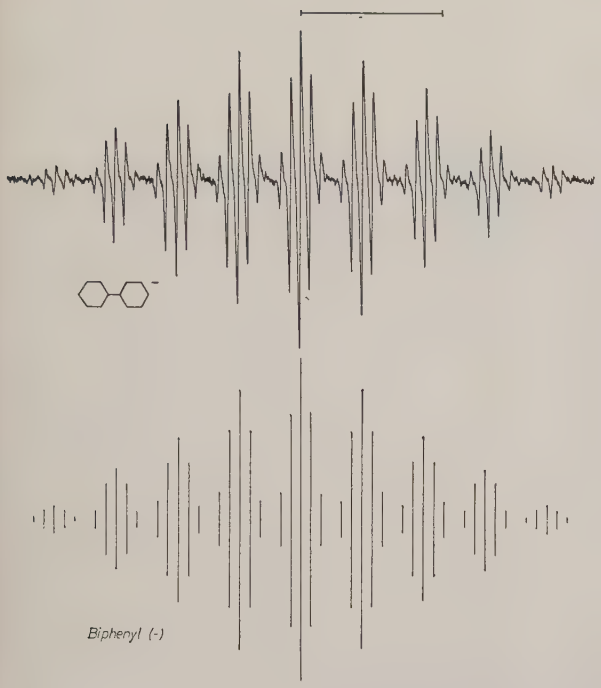
empirisch fanden sie $Q_0 = 31{,}2$ Oe, $K = 17$ Oe.

Die Gesamtaufspaltungen sind für R^+ systematisch größer als für R^-. Geht man von der Gültigkeit des „pairing theorem" im π-System und der Colpa–Bolton-Beziehung[37a] aus, die in der HMO-Näherung wegen $|\varepsilon_{HCC}| = \varrho_{HCC}$ die Form

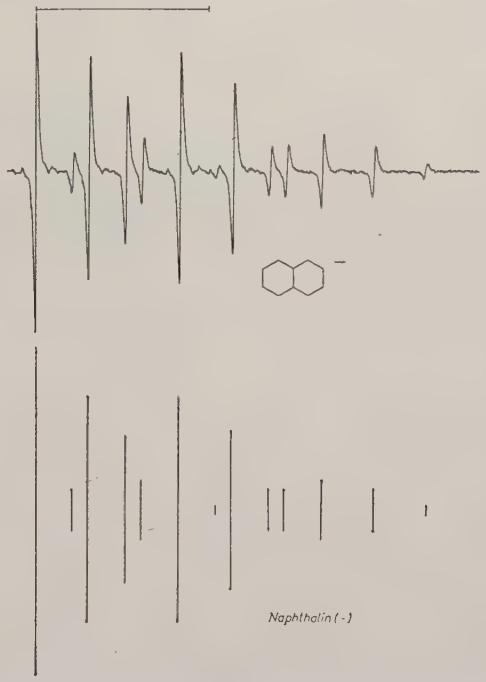
$$a_{HCC} = (Q_0 \pm K\,\varrho_{HCC})\,\varrho_{HCC} \qquad (5)$$

annimmt, so berechnen sich aus den 35 Aufspaltungskonstanten der Tab. 1[37b] und den Hückel-

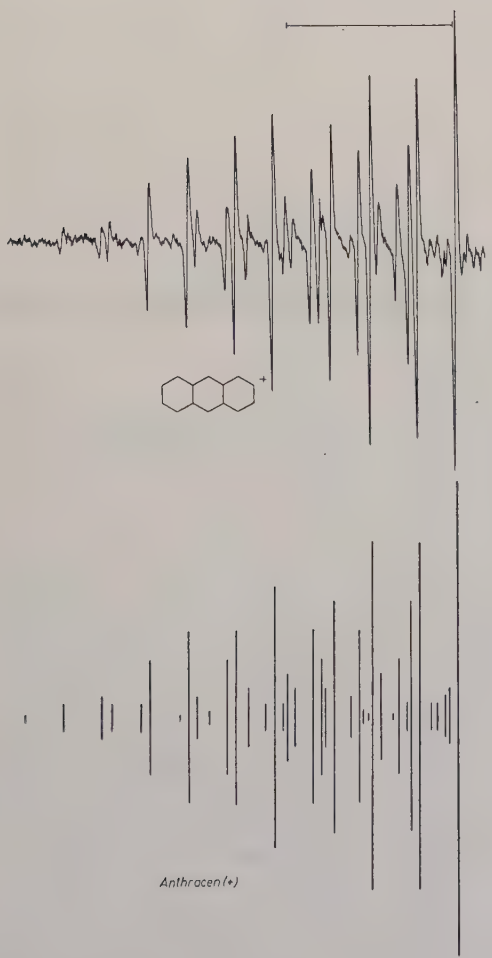
[32] H. M. McConnell u. D. B. Chestnut, J. Chem. **28**, 107 [1958].
[33] Die Theorie ergibt ein $Q_0 < 0$, so daß für positive Spindichten $a_r^H < 0$ ist. Da aber die Analyse von Hfs-Spektren nur die Beträge der a_r^H liefert, wird das negative Vorzeichen von Q_0 im folgenden unterdrückt. Es wurde nicht versucht, die Vorzeichen von a_r^H aus Linienbreitenvariationen zu gewinnen[34].
[34] E. de Boer u. L. L. Mackor, J. Chem. Phys. **38**, 1450 [1963].
[35] H. S. Jarrett, J. Chem. Phys. **25**, 1289 [1956].
[36] J. P. Colpa u. J. R. Bolton, Mol. Phys. **6**, 273 [1963].
[37a] J. R. Bolton, vorgetragen auf der EUCHEM EPR-Tagung in Cirencester 1965. J. Chem. Phys. **43**, 309 [1965].



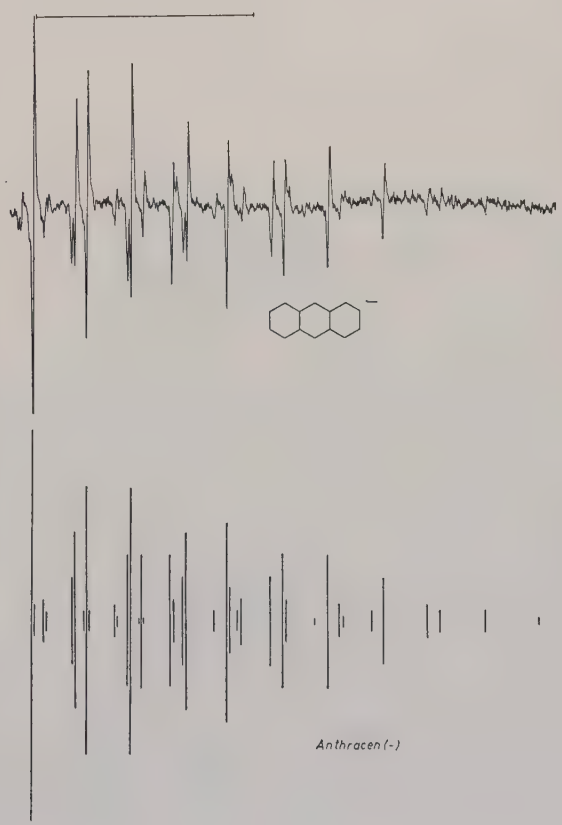
1a



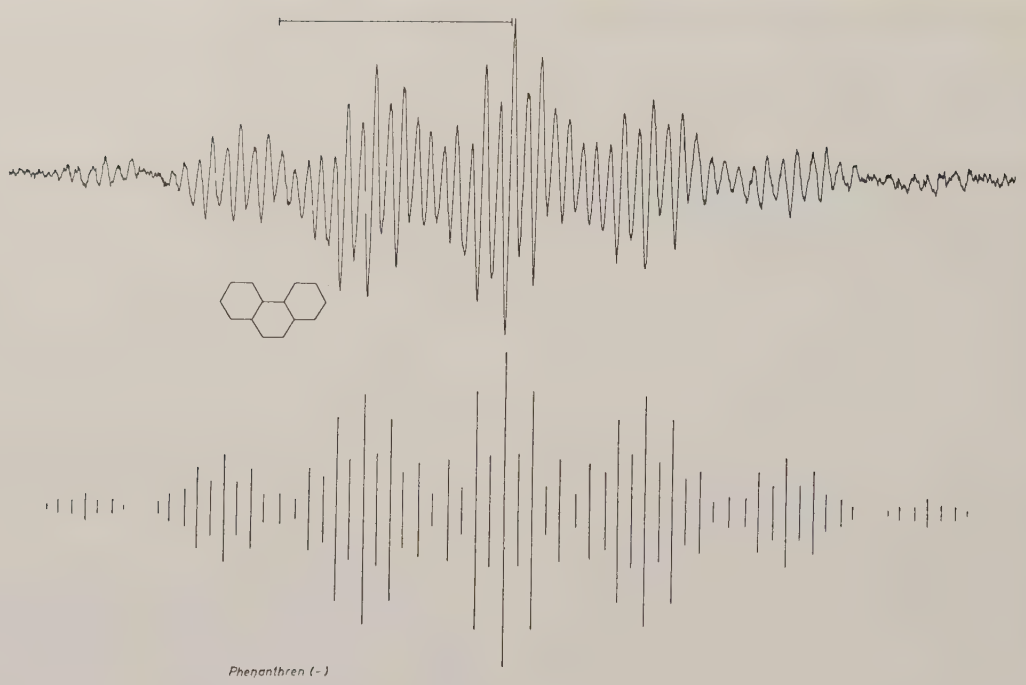
1b



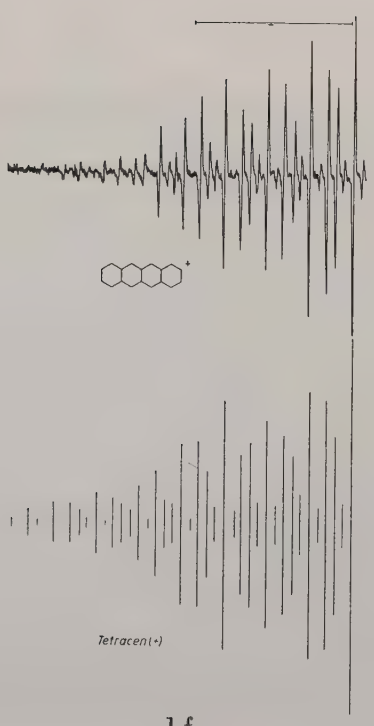
1c



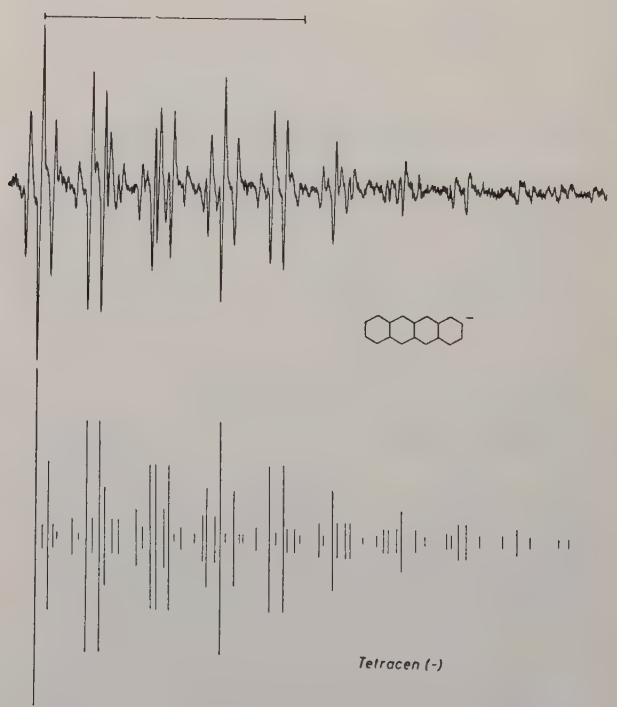
1d



1 e

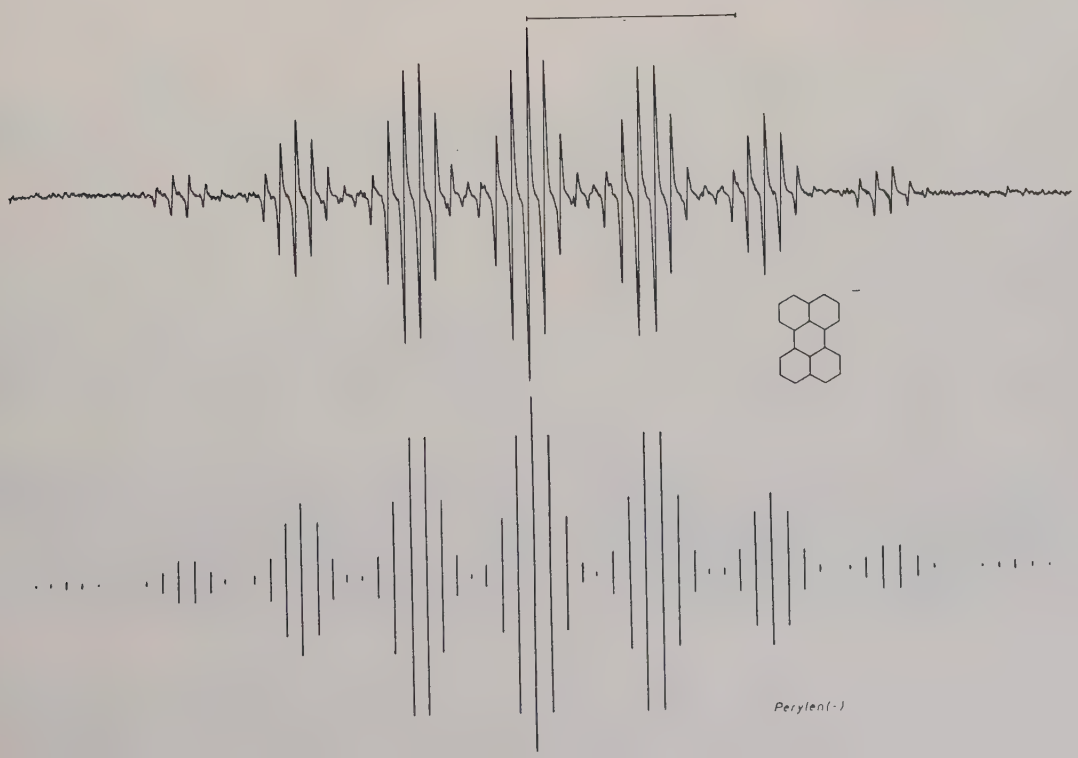


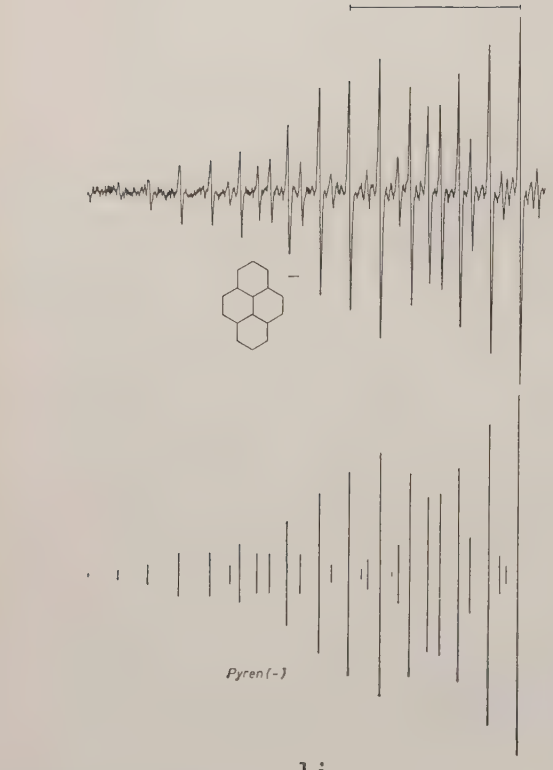
1 f



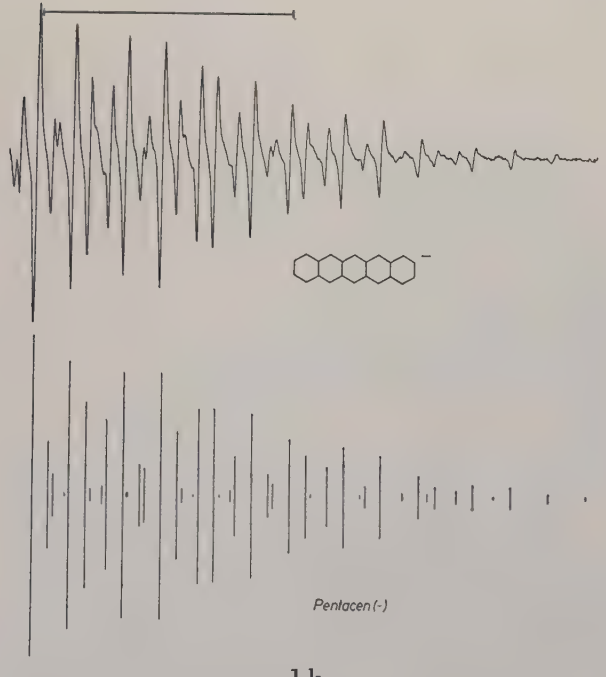
1 g

1 h





1j



1k

Abb. 1a—1k. EPR-Spektren und theoretische Rekonstruktionen. (Die eingezeichneten Feldmaßstäbe bezeichnen jeweils 6 Oe.)

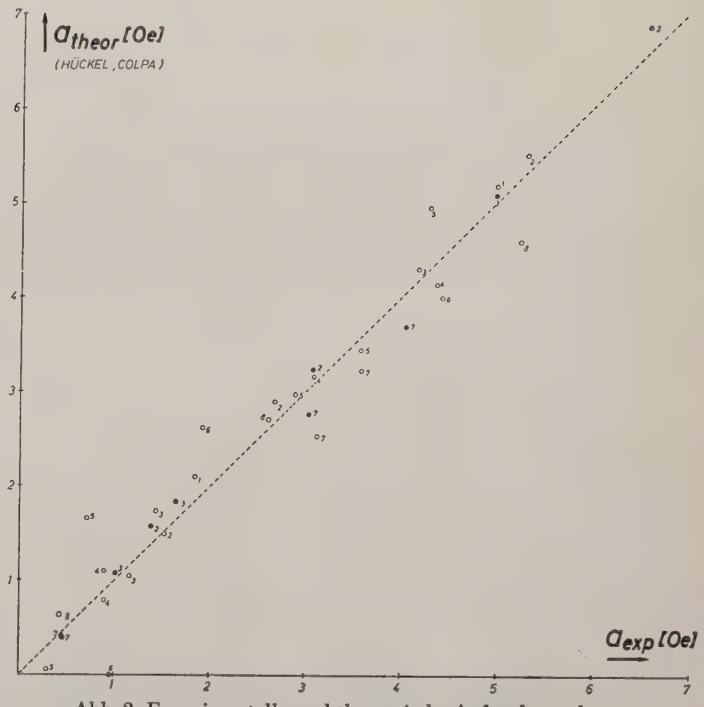


Abb. 2. Experimentelle und theoretische Aufspaltungskonstanten in der HÜCKEL-COLPA-BOLTON-Näherung (Numerierung nach Tab. 1).

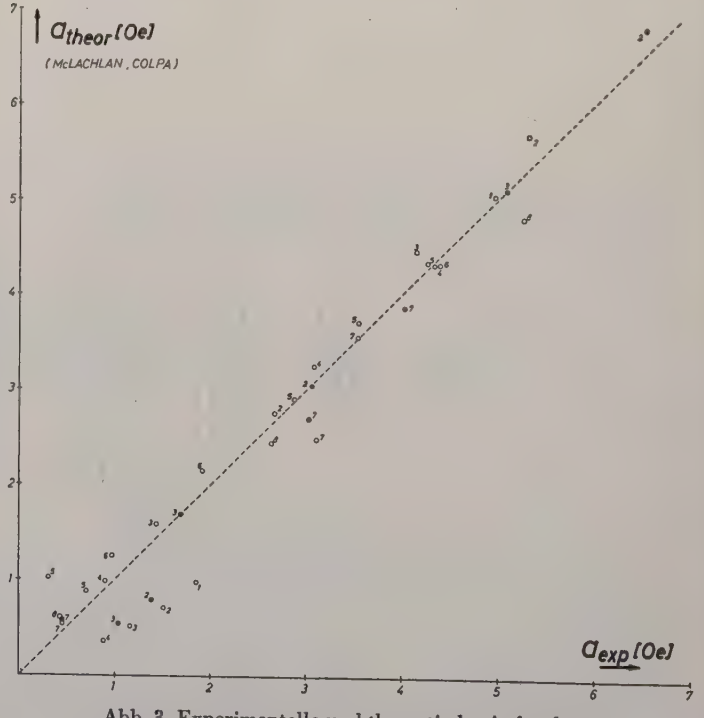


Abb. 3. Experimentelle und theoretische Aufspaltungskonstanten in der McLACHLAN-COLPA-BOLTON-Näherung.

schen Spindichten [38] nach der Methode der kleinsten Quadrate:

$$Q_0 = (31{,}7 \pm 0{,}7)\ \text{Oe}; \quad K = (18 \pm 4)\ \text{Oe}\ (\text{Hückel}). \tag{6}$$

Mit den Spindichten und Überschußladungen der McLachlanschen SCF-Näherung [39] werden

$$Q_0 = (24{,}4 \pm 0{,}6)\ \text{Oe}; \quad K = (17 \pm 5)\ \text{Oe}\ (\text{McLachlan}). \tag{7}$$

In Tab. 1 sind die experimentellen a_r^{H} und die mit den Konstanten (6) und (7) berechneten theoretischen a_r^{H} aufgeführt und in Abb. 2 und 3 gegeneinander aufgetragen. Im Bereich $1 \leqq a \leqq 2$ Oe verschlechtert die McLachlansche Näherung die HMO's, bei denen die elektronischen Wechselwirkungen offenbar zum Teil durch die über das Molekül gemittelten Coulomb- und Bindungsintegrale erfaßt werden. Naturgemäß ist die SCF-Näherung beim Pyren-Radikalion (Nr. 6), bei dem große negative Spindichten auftreten, der HMO-Näherung überlegen. Als ein quantitatives Gütemaß für die einzelnen MO-Verfahren kann die mittlere quadratische Abweichung der gemessenen von den theoretischen Aufspaltungskonstanten

$$m = ([v\,v]/(n-k))^{1/2} \tag{8}$$

herangezogen werden (n Anzahl der Messungen, k Zahl der passend zu bestimmenden Parameter, $[v\,v] = (a_{\mathrm{theor}} - a_{\mathrm{exp}})^2$). In den Hückel–Colpa–Bolton- bzw. McLachlan–Colpa–Bolton-Näherungen ergeben sich

$$m_{\mathrm{HüC}} = 0{,}39\ \text{Oe}; \quad m_{\mathrm{McL}} = 0{,}38\ \text{Oe}. \tag{9}$$

Daß die Berücksichtigung des Einflusses der Überschußladung auf Q die konventionelle Beziehung (2) verbessert, folgt aus den m-Werten bei konstantem Q_0

$$a_{\mathrm{HüC}} = (30 \pm 1)\ \varrho_{\mathrm{HüC}}; \quad m_{\mathrm{HüC}} = 0{,}44\ \text{Oe}; \tag{10}$$

$$a_{\mathrm{McL}} = (23 \pm 1)\ \varrho_{\mathrm{McL}}; \quad m_{\mathrm{McL}} = 0{,}43\ \text{Oe}. \tag{11}$$

Weiterhin wurde der Einfluß der Überschußladung ε_{-1} und ε_{+1} an den dem r-ten C–H-Fragment benachbarten C-Atomen auf die a_r^{H} untersucht. Colpa und Bolton haben in (3) alle D-Glieder vernachlässigt, ohne eine Abschätzung ihrer Größe anzugeben (das $B\,\varrho_0^2$-Glied schätzen sie auf maximal 1% des $A\,\varrho_0$-Gliedes ab). Unter der wegen der konstanten Bindungslängen in aromatischen Kohlenwasserstoffen sicher gerechtfertigten Annahme $D_{-1} = D_{+1}$ wird

$$a_r^{\mathrm{H}} = \{Q_0 + K\,\varepsilon_r + L(\varepsilon_{-1} + \varepsilon_{+1})\}\,\varrho_r, \tag{12}$$

wobei die Konstante $L < K$ sein sollte, da der Effekt durch benachbarte Überschußladungen im Mittel kleiner sein muß als der Einfluß der Ladung am betrachteten C–H-Fragment. In der HMO-Näherung werden

$$Q_0 = 32{,}2\ \text{Oe}; \quad K = 13\ \text{Oe}; \quad L = 23\ \text{Oe}. \tag{13}$$

Wenn auch die mittlere Abweichung – infolge des zusätzlichen Anpassungsparameters – mit $m = 0{,}37$ Oe geringfügig verringert wird, bleibt das Ergebnis aus physikalischen Gründen sinnlos, da $L > K$ wird.

Dieses Ergebnis läßt sich dahingehend interpretieren, daß Colpa und Bolton den Effekt der Überschußladungen auf die Aufspaltungskonstanten überbewertet haben. Tatsächlich schlugen Giacometti und Mitarbeiter [40a] kürzlich einen neuen Zusammenhang zwischen a_r^{H} und den AO-Koeffizienten vor, der zwar analog zu (4) zwei Anpassungsparameter Q_0' und K' enthält, jedoch keinen Ladungseffekt auf das σ-System, sondern den Einfluß der nicht-benachbarten $2p_z$-AO's berücksichtigt:

$$a_r^{\mathrm{H}} = Q_0'\,c_{or}^2 + K' \sum_s^{\text{ben}} c_{or}\,c_{os}. \tag{14}$$

(Die Summation erstreckt sich nur über die dem r-ten C-Atom benachbarten AO's.) Die partielle Bindungsordnung $c_{or}\,c_{os}$ ist für korrespondierende Radikalionen der AH's betragsmäßig gleich, für R^+ ist $c_{or}\,c_{os}$ positiv, für R^- negativ. Somit gibt (14) die im allgemeinen gemachte Beobachtung $a_r^+ > a_r^-$ wieder; dennoch ist (14) in einem entscheidenden Punkt der Colpa–Bolton-Beziehung unterlegen:

Auf Grund des Hückelschen Eigenwertproblems gilt

$$\sum_s^{\text{ben}} c_{or}\,c_{os} = m_0\,c_{or}^2, \tag{15}$$

[37b] Der Fehler der a_r^{H} beträgt ±0,01 Oe (nur beim Phenanthren mit $\Delta H = 150$ mOe beträgt er ±0,02 Oe. Die negativen Radikalionen von 1, 3, 6 und 8 wurden in CH_3CN, die von 2, 4, 5 und 7 in DMF hergestellt).

[38] N. S. Ham u. K. Ruedenberg, J. Chem. Phys. **29**, 1199 [1958].

[39] T. C. Sayetta u. J. D. Memory, J. Chem. Phys. **40**, 2748 [1964].

[40a] G. Giacometti, P. L. Nordio u. M. V. Pavan, Theoret. Chim. Acta **1**, 404 [1963].

Nr.	Molekül	Ion	Pos.	Hückel $\varrho = \lvert\varepsilon\rvert$	McLachlan ϱ	McLachlan ε	$a_{HUC} = (31{,}7 \pm 18\,\varrho)\varrho$ Oe	$a_{McL} = (24{,}4 + 17\,\varepsilon)\varrho$ Oe	a_{exp} Oe
1	Naphthalin	(−)	α	0,181	0,228	− 0,134	5,15	5,05	4,97
			β	0,069	0,043	− 0,095	2,10	0,98	1,84
2	Anthracen	(+)	α	0,193	0,257	0,130	6,80	6,83	6,55
			β	0,097	0,119	0,075	3,23	3,05	3,07
			γ	0,048	0,031	0,065	1,57	0,79	1,38
		(−)	α	0,193	0,257	− 0,130	5,46	5,71	5,30
			β	0,097	0,119	− 0,075	2,90	2,75	2,68
			γ	0,048	0,031	− 0,065	1,49	0,72	1,52
3	Tetracen	(+)	α	0,147	0,196	0,099	5,05	5,11	4,97
			β	0,056	0,067	0,046	1,84	1,69	1,65
			γ	0,034	0,022	0,046	1,08	0,55	1,01
		(−)	α	0,147	0,196	− 0,099	4,28	4,46	4,16
			β	0,056	0,067	− 0,046	1,72	1,58	1,43
			γ	0,034	0,022	− 0,046	1,05	0,52	1,16
4	Pentacen	(−)	α	0,141	0,189	− 0,093	4,12	4,32	4,35
			β	0,106	0,140	− 0,072	3,16	3,25	3,08
			γ	0,035	0,041	− 0,030	1,10	0,98	0,89
			δ	0,025	0,015	− 0,033	0,79	0,36	0,89
5	Phenanthren	(−)	α	0,172	0,198	− 0,147	4,93	4,34	4,28
			β	0,116	0,160	− 0,072	3,43	3,71	3,56
			γ	0,002	− 0,043	− 0,047	0,06	1,02	0,30
			δ	0,099	0,125	− 0,073	2,97	2,90	2,88
			ϑ	0,054	0,038	− 0,071	1,66	0,88	0,70
6	Pyren	(−)	α	0,087	0,093	− 0,082	2,62	2,14	1,93
			β	0,136	0,188	− 0,084	3,98	4,32	4,45
			γ	0,000	− 0,053	− 0,053	0,00	1,25	0,97
7	Perylen	(+)	α	0,108	0,152	0,064	3,62	3,87	4,04
			β	0,013	0,023	0,049	0,42	0,58	0,45
			γ	0,083	0,106	0,061	2,76	2,70	3,03
		(−)	α	0,108	0,152	− 0,064	3,21	3,55	3,57
			β	0,013	0,023	− 0,049	0,41	0,54	0,45
			γ	0,083	0,106	− 0,061	2,52	2,48	3,11
8	Biphenyl	(−)	α	0,090	0,106	− 0,074	2,71	2,45	2,63
			β	0,020	− 0,026	− 0,065	0,63	0,61	0,43
			γ	0,158	0,212	− 0,105	4,56	4,80	5,26

Tab. 1. Spindichten, Überschußladungen und Aufspaltungskonstanten.

Damit wird (14)

$$a_r^H = (Q_0' + K' m_0)\, \varrho_r \equiv Q^0 \varrho_r\,, \qquad (16)$$

d. h. im Gegensatz zu (4) ist in Hückel*scher Näherung* der korrigierte σ-π-Parameter Q^0 unabhängig von der Position r des C − H-Fragments im Molekül. Die EPR-Spektren von R^+ und R^- unterscheiden sich aber nicht nur in der Größe der Gesamtaufspaltung und in ihrem Feldmaßstab, sondern auch in den relativen Lagen der Einzellinien zueinander, was nur durch ein positionsabhängiges Q_r erfaßt werden kann. Vermutlich müssen sowohl die Effekte durch Überschußladungen als auch durch nichtbenachbarte Atombahnen berücksichtigt werden.

Der Näherungscharakter der MO-Theorien ist der Grund, warum sich die Q_0-Werte in (6) und (7) so stark unterscheiden. Q_0 hat aber die Bedeutung eines σ-π-Parameters der neutralen Kohlenwasserstoff-Radikale, dessen Größe unabhängig von jeder Spindichte-Theorie sein sollte. Für einen *direkten* Spindichtevergleich muß man bei Radikalionen von einem mittleren Q-Faktor $\bar{Q}$ ausgehen, der für R^+

und R^- gilt und experimentell ohne Verwendung theoretischer ϱ_r und ε_r zu ermitteln ist. Aus (4) bzw. (14) folgt

$$Q = \tfrac{1}{2}(Q_r^+ + Q_r^-) \qquad (17)$$

und

$$\varrho_r = (a_r^+ + a_r^-)/(2\bar{Q}). \qquad (18)$$

Der Index r kennzeichnet jetzt alle C-Atome, an denen H-Atome gebunden sind. Im Gegensatz zu den Q_r^+ und Q_r^- ist $\bar{Q}$ nicht mehr positionsabhängig. Der einfachste aromatische Kohlenwasserstoff, von dem R^+ und R^- mit der EPR untersucht werden konnte, ist das Anthracen. Obgleich beim Anthracen an vier C-Atomen keine H-Atome gebunden sind, bleibt der Fehler eines aus den Gesamtaufspaltungen G und der Normierungsbedingung bestimmten $\bar{Q}$-Faktors gering, da nach allen bekannten Spindichte-Theorien die Spindichten an den vier Verzweigungsstellen (Position 11 in der üblichen Bezeichnung) sehr klein sind. $\bar{Q}$ ist nunmehr aus $\bar{Q} \approx G/\sum_r' |\varrho_r|$ zu berechnen (summiert wird nur über die Spindichten an C–H-Fragmenten). In Tab. 2 sind die Spindichten und $\sum_r' |\varrho_r|$-Werte von Hückel und McLachlan sowie die neuesten Ergebnisse von Snyder und Amos eingetragen, die aus

Pos.	Hückel	McLachlan	Snyder, Amos
11	0,008	−0,028	−0,014
α	0,193	0,257	0,260
β	0,097	0,119	0,105
γ	0,048	0,031	0,028
$\sum_r' \lvert\varrho_r\rvert$	0,966	1,114	1,052

Tab. 2. Spindichten im Anthracen-Radikalion.

einer vollständigen SCF-Rechnung (mit nachträglicher Annihilation der Quartett-Zustände) gewonnen wurden [40b, 40c]. Mit dem experimentellen Wert $\bar{G} = 29{,}16$ Oe und dem aus den drei theoretischen Ergebnissen gemittelten Wert $\sum_r' |\varrho_r| = 1{,}044$ wird

$$\bar{Q} = (28 \pm 2) \text{ Oe}. \qquad (19)$$

Der angegebene Fehler ergibt sich aus der mittleren Abweichung der drei theoretischen $\sum_r' |\varrho_r|$-Werte von $\sum_r |\varrho_r| = 1$. Dieser $\bar{Q}$-Faktor stimmt gut mit dem kürzlich von Bolton und Fraenkel [40b] aus C^{13}-Aufspaltungen von Anthracen ermittelten Wert 27 Oe überein.

Für Anthracen, Tetracen und Perylen, deren R^+ und R^- spektroskopiert werden konnten, sind in Tab. 3 die nach (18) und (19) berechneten experimentellen Spindichten den theoretischen Spindichten von Hückel und McLachlan gegenübergestellt. Für Anthracen kann über $\sum_r \varrho_r = 1$ auch an der protonenfreien Position 11 die experimentelle Spindichte angegeben werden. Tetracen und Perylen enthalten je zwei Gruppen von C-Atomen, die keine H-Atome tragen, so daß über die Normierungsbedingung nur die experimentellen Werte $\varrho_{13} + 2\varrho_{14}$ bzw. $\varrho_{13} + \varrho_{14}$ bestimmt werden können [41].

Molekül	Spindichten	Exp.	Hückel	McLachlan
Anthracen	ϱ_α	0,212	0,193	0,257
	ϱ_β	0,103	0,097	0,119
	ϱ_γ	0,052	0,048	0,031
	ϱ_{11}	−0,011	0,008	−0,028
Tetracen	ϱ_α	0,163	0,147	0,196
	ϱ_β	0,055	0,056	0,067
	ϱ_γ	0,039	0,034	0,022
	$\varrho_{13} + 2\varrho_{14}$	−0,014	0,026	−0,070
Perylen	ϱ_α	0,136	0,108	0,152
	ϱ_β	0,016	0,013	0,023
	ϱ_γ	0,110	0,083	0,106
	$\varrho_{13} + \varrho_{14}$	−0,012	0,046	−0,031

Tab. 3. Spindichtenvergleich (ϱ_{exp} nach (18) und $\bar{Q} = 28$ Oe).

An allen Positionen, an denen negative Spindichten auftreten, gibt die McLachlansche MO-Theorie die Spindichten qualitativ richtig wieder, wenn auch die quantitative Übereinstimmung nicht sehr gut ist. Sieht man von diesen Positionen ab, so folgt aus dem Spindichtenvergleich, daß die HMO's besser sind als die McLachlanschen, denn für die α-, β- und γ-Positionen werden die mittleren quadratischen Abweichungen

[40b] J. R. Bolton u. G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. **40**, 3307 [1964].
[40c] L. C. Snyder u. T. Amos, J. Chem. Phys. **42**, 3670 [1965].

[41] Im Tetracen wird die Position 13 von den beiden C-Atomen der Molekülmitte eingenommen, Position 14 kennzeichnet die restlichen vier Verzweigungsstellen. Im Perylen nehmen die vier C-Atome auf der Symmetrieachse die Position 13 ein, die vier mittleren C-Atome werden durch die Nummer 14 bezeichnet.

$$m_{\text{HÜC}} = 0{,}016 \cdot \bar{Q} = 0{,}45 \text{ Oe};$$
$$m_{\text{McL}} = 0{,}022 \cdot \bar{Q} = 0{,}62 \text{ Oe}, \qquad (20)$$

wobei die HÜCKELschen Spindichten systematisch zu klein ausfallen.

Wird in Gl. (4) Q_0 als σ-π-Parameter neutraler C–H-Radikale mit $Q_0 = 28$ Oe vorgegeben, so folgt

$$a_{\text{HÜC}} = (28 \pm 7 \cdot \varrho_{\text{HÜC}}) \cdot \varrho_{\text{HÜC}}; \quad m_{\text{HÜC}} = 0{,}50 \text{ Oe}, \qquad (21)$$

d. h. die mittlere quadratische Abweichung ist größer als für freie Anpassungsparameter Q_0 und K oder als für einen konstant angenommenen Q-Faktor.

Nach (4) bzw. (14) sollten für R^+ *alle* Aufspaltungskonstanten größer sein als für R^-. Wenn diese Forderung auch für die großen a_r^H erfüllt ist, so wird doch für Anthracen, Tetracen und Perylen an den γ-Positionen $a_r^+ < a_r^-$ gemessen (vgl. Tab. 1). Eine mögliche Erklärung für diese Diskrepanz wird durch die SCF-Rechnungen von AMOS [42a] angedeutet, wonach im R^+ von AH's auch negative Überschußladungen auftreten können. Dann wird in

$$a_r^+ = a_r^- + 2\,\varrho_r \{K|\varepsilon_r| + L(|\varepsilon_{-1}| + |\varepsilon_{+1}|)\} \qquad (22)$$

das K-oder L-Glied negativ, wodurch $a_r^+ < a_r^-$ werden kann.

4. Halbwellenpotentiale und π-Bahnenergien

Nach HOIJTINK und VAN SCHOOTEN [42b] ist das charakteristische Halbwellenpotential $U_{1/2}$ für eine in Lösung bei konstanter Temperatur und Entropie ablaufende reversible Einelektronen-Übertragungsreaktion mit der Elektronenaffinität EA bzw. Ionisierungsenergie I verknüpft durch

$$e\,U_{1/2}^{\text{red}} = EA + (F_{\text{el}})_{\text{met}} + \Delta\Delta F_{\text{solv}} - \frac{RT}{2L} \ln \frac{D_{\text{R}}}{D_{\text{R}^-}}, \qquad (23)$$

(23) gilt analog auch für den Fall der Oxydation von R zu R^+.

Hierin bedeuten $(F_{\text{el}})_{\text{met}}$ die freie Energie eines Elektrons im Metall, die innerhalb einer Meßreihe mit gleichbleibendem Arbeitselektroden-Material konstant ist, $\Delta\Delta F_{\text{solv}}$ den Unterschied der Solvatationsenergien für R und R^-, L die LOSCHMIDT-Zahl.

Nimmt man $\Delta\Delta F_{\text{solv}}$ innerhalb der Molekülklasse als konstant an, so läßt sich versuchsweise schreiben:

$$e\,U_{1/2}^{\text{red}} = EA + c'_{\text{red}}, \qquad (24)$$
$$e\,U_{1/2}^{\text{ox}} = I + c'_{\text{ox}}, \qquad (25)$$

wobei experimentell zu prüfen wäre, inwieweit die Konstanz der Größen c' wirklich gegeben ist. In der HMO-Näherung ist $E_\pi = \alpha_0 + m_0 \beta_0$ in

$$EA = -E_\pi(m_0 = m_{n+1}); \quad I = -E_\pi(m_0 = m_n) \qquad (26)$$

einzusetzen.

In Tab. 4 sind die gemessenen Halbwellenpotentiale der ersten polarographischen Reduktions- bzw. Oxydationsstufe und die Beträge der HÜCKELschen Energiekoeffizienten der tiefsten halbbesetzten π-Bahn der als eben angenommenen Ionen [38] eingetragen. Die $U_{1/2}^{\text{ox}}$-Werte von Naphthalin, Phenanthren und Biphenyl sind Literaturwerte, die ebenfalls in Acetonitril ermittelt wurden [43, 44]. Die Reversibilität der Elektronenübertragungs-Reaktionen ist durch die Linearität der Darstellung

$$U = f(\ln[i/(i_{\text{d}} - i)])$$

Nr.	Molekül	$-U_{1/2}^{\text{red}}$ V/GKE	$U_{1/2}^{\text{ox}}$ V/GKE	$\lvert m_0 \rvert$	EA eV	I eV	$EA + I$ eV
1	Naphthalin	2,55	1,54 [43]	0,618	0,025	8,17	8,20
2	Anthracen	1,95	1,10	0,414	0,505	7,48	7,99
3	Tetracen	1,61	0,80	0,295	0,780	7,01	7,79
4	Pentacen	1,35	0,62	0,220	0,990	6,73	7,72
5	Phenanthren	2,43	1,50 [43]	0,605	0,115	8,10	8,22
6	Pyren	2,10	1,15	0,445	0,385	7,56	7,95
7	Perylen	1,69	0,85	0,347	0,715	7,09	7,81
8	Biphenyl	2,70	1,78 [44]	0,705	− 0,100	8,53	8,43

Tab. 4. Halbwellenpotentiale und HÜCKELsche Energiekoeffizienten der tiefsten halbbesetzten π-Bahn sowie aus Abb. 4 entnommene Elektronenaffinitäten und Ionisierungsenergien.

[42a] A. T. AMOS, Mol. Phys. **5**, 91 [1962].
[42b] G. J. HOIJTINK u. J. VAN SCHOOTEN, Rec. Trac. Chim. **71**, 1089 [1952].
[43] E. S. PYSH u. N. C. YANG, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2124 [1963].
[44] Der von H. LUND (Acta Chem. Scand. **11**, 1323 [1957]) für Biphenyl angegebene Wert wurde um ±0,30 V korrigiert, da er mit einer Ag/Ag^+-Gegenelektrode ermittelt wurde, die diese Potentialdifferenz gegen die GKE aufweist [45].
[45] R. C. LARSON, R. T. IWAMOTO u. R. N. ADAMS, Anal. Chim. Acta **25**, 371 [1961].

gesichert (vgl. Teil I [31]). Die Korrelation der $U_{1/2}$-Werte mit m_0 ergibt sehr gut erfüllte lineare Abhängigkeiten; geringfügige Abweichungen von der Ausgleichsgeraden liegen hauptsächlich daran, daß die Voraussetzung einer ebenen Struktur und konstanten Bindungslänge bei den höher kondensierten Molekülen nicht streng erfüllt ist [46]. In der Beziehung $e\,U_{1/2} = \alpha + m_0\,\beta$ ergeben sich die Abschnitts- und Steigungswerte nach der Methode der kleinsten Quadrate zu

$$\alpha = -(0{,}88 \pm 0{,}06)\ \text{eV},$$
$$\beta = (2{,}6 \pm 0{,}1)\ \text{eV für R}^-, \qquad (27)$$
$$\alpha = (0{,}07 \pm 0{,}01)\ \text{eV},$$
$$\beta = (2{,}4 \pm 0{,}1)\ \text{eV für R}^+. \qquad (28)$$

Wegen des „pairing theorem" für AH's ($m_n = -m_{n+1}$) sollte die Summe aus $U_{1/2}^{\text{red}}$ und $U_{1/2}^{\text{ox}}$ – auch in der SCF-Theorie [47] – konstant sein [48]. In Übereinstimmung damit liegen die Meßpunkte bei einer Korrelation der $U_{1/2}^{\text{red}}$ und $U_{1/2}^{\text{ox}}$ sehr gut auf einer Geraden der Steigung von etwa 45°, d. h. in guter Näherung ist – unabhängig vom speziellen Molekül – $EA + I = \text{const}$. Zu dem gleichen Ergebnis führten die Direktmessungen von EA und I [49, 50]. Die restliche Abweichung von der Steigung Eins deutet an, daß die Größen c' in (24) bzw. (25) geringfügig energieabhängig sind.

Die durch c' beschriebenen Lösungseinflüsse lassen sich auf zwei Wegen eliminieren, so daß die Coulomb- und Bindungsintegrale α_0 und β_0 der freien Ionen bestimmt werden können:

1. Aus bisher gemessenen EA- und I-Werten [49, 50] und den in Tab. 4. aufgeführten Halbwellenpotentialen wurden Eichkurven $EA = f(-U_{1/2}^{\text{red}})$ und $I = f(U_{1/2}^{\text{ox}})$ hergestellt (Abb. 4). Weil die I-Meßpunkte sehr gut auf einer Geraden liegen, wurde auch aus den drei EA-Meßpunkten linear extrapoliert. In Tab. 4 sind die den Eichkurven entnommenen EA- und I-Werte eingetragen. Sie lassen sich durch Korrelation mit m_0 überprüfen, denn vernünftige EA- und I-Werte sollten linear von m_0 abhängen. Aus Abb. 5 sieht man, wie wenig die Punkte um die Ausgleichsgeraden streuen. Abschnitt und Steigung liefern die gesuchten α_0- und β_0-Integrale:

$$\alpha_0 = -(1{,}42 \pm 0{,}05)\ \text{eV};$$
$$\beta_0 = -(2{,}2 \pm 0{,}1)\ \text{eV für R}^-, \qquad (29)$$

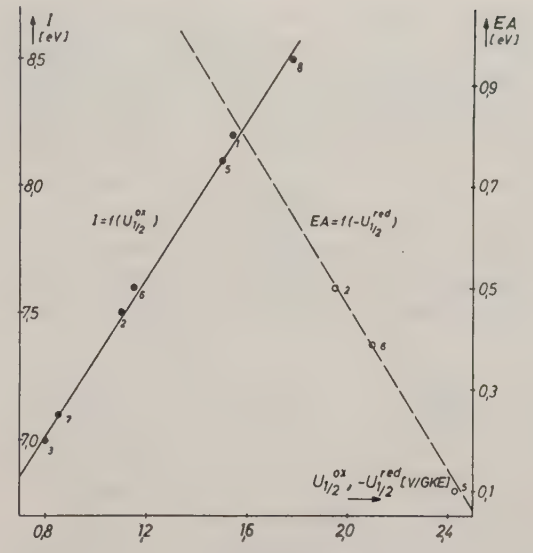


Abb. 4. Eichkurven $EA = f(-U_{1/2}^{\text{red}})$ bzw. $I = f(U_{1/2}^{\text{ox}})$ (Numerierung nach Tab. 4).

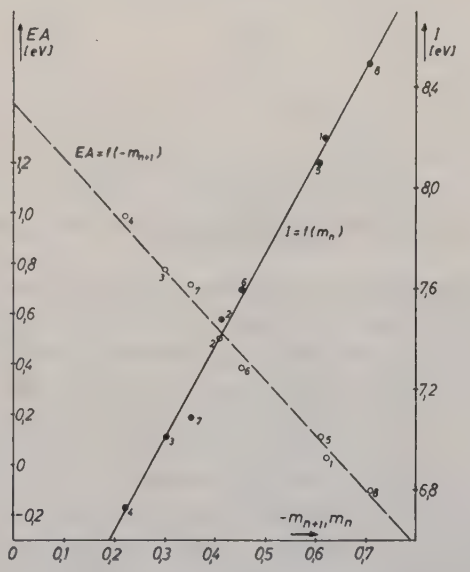


Abb. 5. $EA = -(\alpha_0 + m_{n+1}\,\beta_0)$ bzw. $I = -(\alpha_0 + m_n\,\beta_0)$.

$$\alpha_0 = -(5{,}9 \pm 0{,}4)\ \text{eV};$$
$$\beta_0 = -(3{,}7 \pm 0{,}1)\ \text{eV für R}^+. \qquad (30)$$

Die in Tab. 4 außerdem aufgeführten Summen $EA + I$ liegen bemerkenswert dicht um den Mittelwert $EA + I = 8{,}0$ eV und stimmen gut mit dem Wert 8,1 eV überein, der aus Direktmessungen

[46] A. Streitwieser jr. u. I. Schwager, J. Phys. Chem. **66**, 2316 [1962].
[47] N. S. Hush u. J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. **51**, 600 [1955].
[48] G. J. Hoijtink, Rec. Trav. Chim. **77**, 555 [1958].
[49] W. E. Wentworth u. R. S. Becker, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 4263 [1962].
[50] G. Briegleb, Angew. Chem. **76**, 326 [1964].

gewonnen wurde[50]. Da in der HMO-Näherung $EA + I = -2\alpha_0$, bestimmt sich für neutrale alternierende Moleküle ein mittleres COULOMB-Integral zu $\alpha_0 = -4{,}0$ eV – in guter Übereinstimmung mit dem Mittelwert aus α_0^+ und α_0^- nach (29) und (30).

2. Die den Eichkurven nach Abb. 4 entnommenen Werte EA und I wurden dazu benutzt, um nach (24) bzw. (25) von jedem Molekül die c'-Werte zu berechnen und deren explizite m_0-Abhängigkeit festzustellen. Nach Abb. 6 sind die Lösungsenergien c'

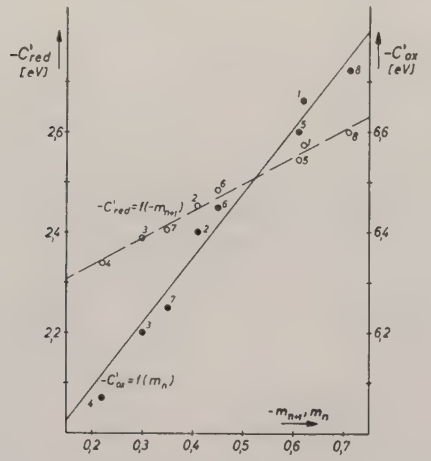


Abb. 6. Abhängigkeit der Lösungsenergien vom HÜCKELschen Energiekoeffizienten.

keineswegs konstant, sondern hängen linear von m_0 ab. Damit gilt außer $e\,U_{1/2} = \alpha + m_0\,\beta$ auch $c' = a + m_0\,b$, so daß $\alpha_0 = a - \alpha$ und $\beta_0 = b - \beta$. Mit

$$a = -(2{,}23 \pm 0{,}01)\text{ eV};$$
$$b = \quad (0{,}54 \pm 0{,}03)\text{ eV} \quad \text{für } R^-, \qquad (31)$$

$$a = -(5{,}84 \pm 0{,}05)\text{ eV};$$
$$b = -(1{,}28 \pm 0{,}09)\text{ eV} \quad \text{für } R^+, \qquad (32)$$

sowie (27) bzw. (28) berechnen sich die COULOMB- und Bindungsintegrale der freien Ionen zu

$$\alpha_0 = -(1{,}35 \pm 0{,}06)\text{ eV};$$
$$\beta_0 = -(2{,}1 \ \pm 0{,}1\ )\text{ eV} \quad \text{für } R^-, \qquad (33)$$

$$\alpha_0 = -(5{,}91 \pm 0{,}09)\text{ eV};$$
$$\beta_0 = -(3{,}7 \ \pm 0{,}1\ )\text{ eV} \quad \text{für } R^+. \qquad (34)$$

Dieses Ergebnis ist konsistent mit (29) und (30).

α_0 und β_0 hängen also vom Vorzeichen der Überschußladung ab. Nach PARISER und PARR[51, 52] sowie HUSH und POPLE[47] haben die effektiven COULOMB- und Bindungsintegrale von neutralen AH's, die mit realen innermolekularen Kernabständen unter Berücksichtigung von π-Elektronen-Wechselwirkungen, nicht aber von Überlappung der $2p_z$-AO's berechnet wurden, die Werte

$$\alpha_{\text{eff}} = -4{,}2\text{ eV} \quad \text{und} \quad \beta_{\text{eff}} = -4{,}5\text{ eV}.$$

Die beobachteten Unterschiede zwischen α_0^+ und α_0^- erklären sich aus der veränderten Abschirmung der positiven Kernladung in R^+ und R^-.

Die für R^+ und R^- gemessenen β_0-Werte liegen beide unter dem PARISER–PARR-Wert β_{eff} und deuten den Einfluß der Überlappung der $2p_z$-AO's an. Die von WHELAND[53] angegebene Korrektur $\beta' = \beta_0 - S\,\alpha_0$ mit $S = 0{,}25$ beschreibt zwar qualitativ die β-Verschiebung richtig; die quantitative Übereinstimmung bleibt jedoch unbefriedigend, wenn für β_0 der PARISER–PARR-Wert und für α_0 die gemessenen α_0^+ bzw. α_0^- eingesetzt werden.

Die zunächst etwas formal wirkende lineare c', m_0-Abhängigkeit läßt sich modellmäßig verstehen, wenn man $\Delta\Delta F_{\text{solv}}$ als den wesentlichen Bestandteil von c' untersucht. Da $\Delta F^{\text{R}}_{\text{solv}} \ll \Delta F^{\text{R}^-}_{\text{solv}}$, gilt nach BORN[54]

$$\Delta\Delta F_{\text{solv}} = -\frac{q^2}{2\,r}\left(1 - \frac{1}{\text{D K}}\right) \qquad (35)$$

(q Überschußladung des kugelförmig mit Radius r angenommenen Ions). Ordnet man den prismatischen Kohlenwasserstoffen ein kugelförmiges Volumen zu, so wird $r \sim F^{1/3}$. Zwischen der Molekülfläche F und der Anzahl der C-Atome der kondensierten Aromaten gilt $F \sim N^{3/2}$. Da $\text{Max}\,|\,m_j\,| = 3$, liegen die Energieniveaus bei großen Molekülen dichter als bei kleinen, wobei $N \sim 1/m_j^2$ gilt. Damit wird

$$c' = -K \cdot q^2\left(1 - \frac{1}{\text{D K}}\right) \cdot |\,m_0\,| + \text{const} \qquad (36)$$

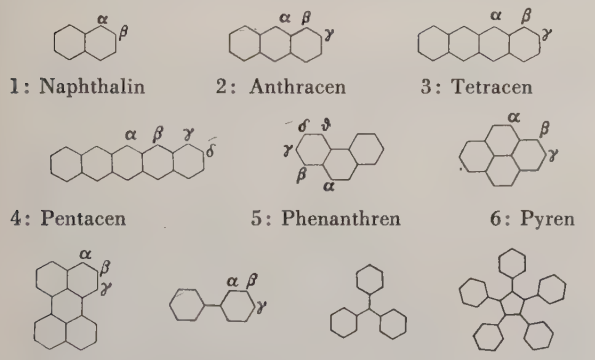
mit der positiven Konstante K und gibt die beobachtete lineare c', m_0-Abhängigkeit ebenso wieder wie die verschiedenen Vorzeichen der Steigungen für R^+ und R^-.

5. g-Faktoren und π-Bahnenergien

In Tab. 5 sind die gemessenen g-Faktoren zusammengefaßt. Ihre relative Genauigkeit beträgt ± 2 ppm; die g-Faktoren von Triphenylmethyl (TPM) und Pentaphenylcyclopentadienyl (PPCPD) haben einen Fehler von ± 5 ppm. Da es für die vorliegende Untersuchung vorwiegend auf den rela-

[51] R. PARISER u. R. G. PARR, J. Chem. Phys. **21**, 466 [1953].
[52] R. PARISER u. R. G. PARR, J. Chem. Phys. **21**, 767 [1953].
[53] G. W. WHELAND, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 2025 [1941].
[54] M. BORN, Z. Phys. **1**, 45 [1920].

Nr.	Molekül	Ion	g-Faktoren	g-Faktoren nach Blois et al. [55]
1	Naphthalin	(−)	2,002737	2,00266 ± 0,00010
2	Anthracen	(+)	2,002526	2,00252 ± 0,00007
		(−)	2,002694	2,00269 ± 0,00003
3	Tetracen	(+)	2,002557	2,00253 ± 0,00003
		(−)	2,002671	2,00265 ± 0,00002
4	Pentacen	(+)	2,002564	2,00258 ± 0,00005
		(−)	2,002663	—
5	Phen-anthren	(−)	2,002736	2,00272 ± 0,00003
6	Pyren	(−)	2,002717	2,00269 ± 0,00002
7	Perylen	(+)	2,002565	2,00253 ± 0,00002
		(−)	2,002689	2,00265 ± 0,00002
8	Biphenyl	(−)	2,002772	—
9	TPM	neutr.	2,00257	—
10	PPCPD	neutr.	2,00244	—



Tab. 5. Gemessene g-Faktoren.

tiven Gang der g-Faktoren ankommt, wurden nur die Fehler des Frequenzverhältnisses ν/ν_p berücksichtigt. In der letzten Spalte der Tab. 5 sind zum Vergleich die Meßergebnisse von Blois und Mitarbeitern [55] aufgeführt, die auf den hier benutzten Zahlenwert des Proportionalitätsfaktors $C = 3{,}04200$ zwischen ν/ν_p und dem g-Faktor [31] umgerechnet wurden [56].

Alle gemessenen g-Faktoren sind größer als der g-Faktor des freien Elektrons $g_0 = 2{,}002319$ [57], so daß stets $\Delta g > 0$ ist. E_π ist also energetisch vom ersten angeregten antibindenden σ^*-Niveau weiter entfernt als vom höchsten bindenden vollbesetzten σ-Niveau. Durchweg ist $g^+ < g^-$, d. h. die Bahn des ungepaarten Elektrons ist im R^- stärker an das σ-System gekoppelt als im R^+. Weiterhin folgt nach der Stoneschen Theorie [58] aus $g^+ < g^-$, daß die Beiträge der C – C-Bindungen zu Δg größer sind als die der C – H-Bindungen. In Abb. 7 sind die gemessenen Δg-Werte gegen die Hückelschen Energiekoeffizienten m_0 aufgetragen. Die m_0-Werte beziehen sich auf die als eben angenommenen Radikale, lediglich für PPCPD (Nr. 10) wurde der Wert $m_n = 0{,}618$ herangezogen, der für eine bezüglich des Fünfringes senkrechte Anordnung der Phenylringe gilt [59]. Abgesehen von den Punkten 9 und 10 – die später noch diskutiert werden sollen – ist die theoretisch geforderte lineare Beziehung zwischen Δg und m_0 für die Radikalionen sehr gut erfüllt [60]. In dieser „m-Darstellung" von Δg kann innerhalb der Fehlergrenzen für R^+ und R^- ein gemeinsamer Geradenausgleich vorgenommen werden. Das ist zunächst überraschend, da sich nach den polarographischen Messungen die Coulomb- und Bindungsintegrale für R^+ und R^- als deutlich verschieden herausgestellt haben, wird aber aus der Stoneschen Theorie verständlich. Sie liefert für $|\Delta E_1| \ll |\Delta E_2|$ und $|\alpha_0/E_\sigma| \ll 1$, $|\beta_0/E_\sigma| \ll 1$ für die Konstanten A

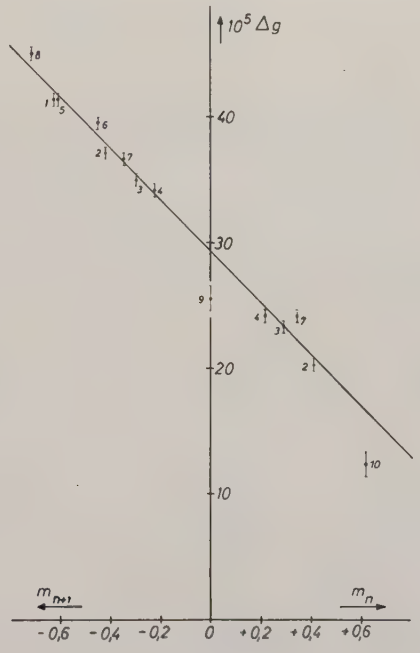


Abb. 7. $\Delta g = A + B \cdot m_0$ (Numerierung nach Tab. 5).

[55] M. S. Blois jr., Free Radicals in Biological Systems, Academic Press, New York 1961.
[56] Blois benutzte den Faktor $C = 3{,}04196$.
[57] D. T. Wilkinson u. H. R. Crane, Phys. Rev. **130**, 852 [1963].
[58] A. J. Stone, Mol. Phys. **6**, 509 [1963].
[59] K. Möbius, Z. Naturforschg. **20 a**, 1117 [1965].
[60] Über die Deutung der restlichen Abweichungen durch innermolekulare Torsionen wird an anderer Stelle berichtet [59].

und B die Ausdrücke

$$A = -\frac{2}{3}\lambda \cdot \frac{1}{E_\sigma}\left(1 + \frac{\alpha_0}{E_\sigma}\right) > 0;$$

$$B = \frac{2}{9}\lambda \frac{1}{E_\sigma}\left(1 + \frac{\alpha_0 - 3\beta_0}{E_\sigma}\right) < 0. \qquad (37)$$

In den Abschnitts- und Steigungswerten gehen also α_0 und β_0 nur in Bruchteilen der viel größeren σ-Energie ein, so daß die „m-Darstellung" von Δg unempfindlich gegen Änderungen von α_0 und β_0 beim Übergang von R^+ nach R^- wird. In der „E_π-Darstellung" von Δg [31] haben dagegen in den Darstellungen $\Delta g = f(EA)$ bzw. $\Delta g = f(I)$ die Ausgleichsgeraden für R^+ und R^- deutlich verschiedene Abschnitts- und Steigungswerte.

Wegen der linearen Zusammenhänge zwischen $U_{1/2}$ und m_0 sowie zwischen Δg und m_0 liegt es nahe, auch zwischen Δg und $U_{1/2}$ einen linearen Zusammenhang zu vermuten. In Abb. 8 sind die gemes-

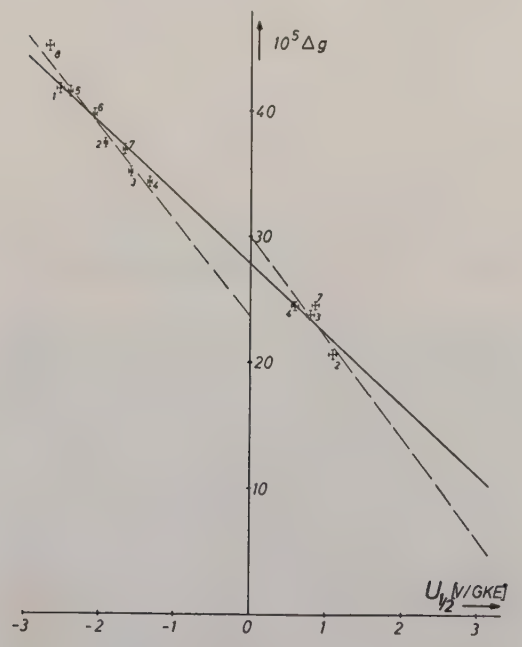


Abb. 8. Lineare Abhängigkeit zwischen Δg und $U_{1/2}$.

senen Δg- und $U_{1/2}$-Werte gegeneinander aufgetragen. Offenbar ist der erwartete lineare Zusammenhang gut erfüllt. In dieser einer „E_π-Darstellung" entsprechenden Δg, $U_{1/2}$-Abhängigkeit deutet sich wieder die Existenz zweier getrennter Ausgleichsgeraden für R^+ und R^- an. Die gemeinsame Ausgleichsgerade hat die analytische Form

$$\Delta g = (27{,}8 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-5} - (5{,}6 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-5} \cdot U_{1/2} \qquad (38)$$

($U_{1/2}$ gemessen in Volt/GKE). Damit verfügt man über eine Eichkurve, mit der — unter Umgehung der aufwendigen theoretischen Energieberechnungen — g-Faktoren aromatischer Radikalionen aus einfach durchführbaren polarographischen Messungen auf etwa 10^{-5} genau bestimmt werden können. Auch für bisher noch nicht mit der EPR spektroskopierte Radikalionen, wie z. B. die einfach positiven Ionen von Benzol, Naphthalin, Phenanthren, Pyren und Biphenyl, können nun die g-Faktoren aus den bereits bekannten Halbwellenpotentialen angegeben werden.

Die Ausgleichsgerade der in Abb. 7 wiedergegebenen „m-Darstellung" von Δg hat die analytische Form

$$\Delta g = (29{,}8 \pm 0{,}4) \cdot 10^{-5} - (20{,}3 \pm 0{,}7) \cdot 10^{-5} \cdot m_0. \qquad (39)$$

Alle odd-AH-Radikale, wie z. B. TPM (Nr. 9), sollten in Hückelscher Näherung wegen $m_0 = m_n = 0$ das gleiche $\Delta g = 29{,}8 \cdot 10^{-5}$ zeigen. Der gemessene g-Faktor des TPM bleibt um $4 \cdot 10^{-5}$ unter diesem Wert; um etwa den gleichen Betrag bleibt auch das Δg vom PPCPD unter der Ausgleichsgeraden. Damit scheint sich erneut die aus der Analyse von Hfs-Spektren gewonnene Erfahrung [61] zu bestätigen, daß die HMO-Theorie für die tiefste halbbesetzte Bahn in neutralen Radikalen schlechtere Ergebnisse liefert als für die in Radikalionen. Beim TPM bedingt die Abweichung der Phenylringe von der Koplanarität keine Energieverschiebung, da an den Phenyl-Kohlenstoffatomen der tordierten Bindungen die Hückelschen AO-Koeffizienten der halbbesetzten π-Bahn gerade Null sind [62].

Herrn Professor Dr. R. Honerjäger bin ich für sein förderndes Interesse zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dr. F. Schneider und Herrn Dipl.-Phys. M. Plato bin ich für zahlreiche anregende Diskussionen, Frl. R. Hermann für ihre Unterstützung bei den Messungen dankbar. Mein besonderer Dank gilt dem AEG-Forschungsinstitut Reinickendorf für die großzügige Bereitstellung von Meßapparaturen.

[61] G. J. Hoijtink, Mol. Phys. 1, 157 [1958].

[62] C. A. Coulson u. H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc., Lond. A 191, 39 [1947].

Bestimmung von innermolekularen Torsionswinkeln aus Hyperfeinstruktur-Aufspaltungen und g-Faktoren*

K. Möbius

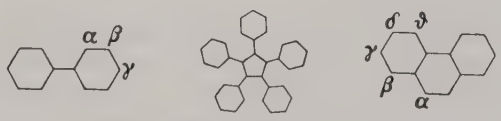
II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin **

(Z. Naturforschg. **20 a**, 1117—1121 [1965]; eingegangen am 23. März 1965)

The stereochemical structure of aromatic hydrocarbons in solution being overcrowded with hydrogen atoms is not known with certainty, because the conventional X-ray and electron diffraction methods are suitable only for samples in the crystalline and vapor phase. Using EPR spectroscopy for the aromatic hydrocarbon radicals biphenyl(−), phenanthrene(−) and pentaphenylcyclopentadienyl (PPCPD) innermolecular twist and bond angles could be determined by means of hfs-splittings and *g*-factors. Stably solvated biphenyl radical ions are found to have twist angles of $38 \pm 2°$; phenanthrene ions turn out to be planar but change their angles of hybridization at particular positions; in the PPCPD radical the phenyl rings oscillate with small amplitude around planes orthogonal to the five-membered ring.

Die stereochemische Struktur von gelösten aromatischen Kohlenwasserstoffen, die mit Wasserstoffatomen überbesetzt sind, ist noch weitgehend ungewiß [1, 2], da die zur quantitativen Messung von Torsions- und Bindungswinkeln sowie von Bindungslängen gebräuchlichen Beugungsexperimente mit Röntgen-Strahlen [3] und Elektronen [4–7] nur an Molekülen in kristalliner und gasförmiger Phase durchgeführt werden können. Für Lösungen, in denen das zu untersuchende Molekül solvatisiert ist, eignen sich nur Methoden, die spezifisch auf dieses Molekül ansprechen, nicht aber auf die umgebenden Lösungsmittelmoleküle. Solche Methoden sind z. B. die UV-Absorptionsspektroskopie, die aus der Lage der Konjugationsbanden Rückschlüsse auf die Planarität ziehen kann [8, 9], und die EPR-Spektroskopie. Die bisherigen Versuche, aus der *absoluten* Größe von Hfs-Aufspaltungskonstanten Torsionswinkel zu bestimmen, führten nur zu qualitativen Ergebnissen [10, 11]. In dieser Arbeit soll gezeigt werden, wie aus dem *Verhältnis* zweier Aufspaltungskonstanten quantitativ der Torsionswinkel bestimmt werden kann. Weiterhin erweisen sich *g*-Faktormessungen als eine zweite — wenn auch ungenauere — Methode zur Bestimmung stereochemischer Strukturen.

Untersucht wurden die negativen Radikalionen von Biphenyl und Phenanthren sowie das neutrale Radikal Pentaphenylcyclopentadienyl (PPCPD). Bei den in aprotischen Lösungsmitteln hoher Dielektrizitätskonstante elektrolytisch hergestellten Radikalionen können Einflüsse des Lösungsmittels oder des Gegenions auf die Spindichteverteilung und π-Bahnenergie vernachlässigt werden [12, 13].



Biphenyl PPCPD Phenanthren

I. Hfs-Aufspaltungen

Einzelheiten über die Radikalherstellung wurden bereits an anderer Stelle mitgeteilt [12]. Die EPR-Messungen erfolgten mit einem hochauflösenden A E G-Spektrometer (Typ 12 X, Feldmodulationsfrequenz

* D 188 (gekürzt, dritte Teilveröffentlichung).

** Diese Arbeit wurde im AEG-Forschungsinstitut Berlin-Reinickendorf durchgeführt.

[1] G. Ferguson u. J. Monteath Robertson in: V. Gold, Advances in Physical Organic Chemistry, Vol. 1, Academic Press, London 1963.

[2] T. Nakamura, S. Kwun u. H. Eyring in: P. Löwdin u. B. Pullman, Molecular Orbitals in Chemistry, Physics, and Biology, Academic Press, New York 1964.

[3] A. Hargreaves u. S. H. Rizivi, Acta Cryst. **15**, 365 [1962].

[4] O. Bastiansen, Acta Chem. Scand. **4**, 1974 [1950].

[5] O. Bastiansen, Acta Chem. Scand. **6**, 205 [1952].

[6] O. Bastiansen u. L. Smedvik, Acta Chem. Scand. **9**, 1593 [1954].

[7] O. Bastiansen u. P. N. Skancke, Adv. Chem. Phys. **3**, 323 [1961].

[8] J. Dale, Acta Chem. Scand. **11**, 640 [1957].

[9] H. Suzuki, Bull. Chem. Soc. (Japan) **32**, 1340 [1959].

[10] A. D. McLachlan, Mol. Phys. **3**, 233 [1960].

[11] D. C. Reitz, J. Chem. Phys. **34**, 701 [1961].

[12] K. Möbius, Z. Naturforschg. **20 a**, 1093 [1965].

[13] K. Möbius, Z. Naturforschg. **20 a**, 1102 [1965].

125 kHz) [14] und einem AEG-Kernresonanz-Magnetfeldmesser [15]. Der Fehler der g-Faktoren beträgt ± 2 ppm für die Radikalionen und ± 5 ppm für die neutralen Radikale [12, 13, 16].

Das EPR-Spektrum des einfach negativen Biphenylions läßt sich vollständig durch die folgenden nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelten Protonen-Aufspaltungskonstanten deuten:

$$a_\alpha^H = (2{,}622 \pm 0{,}003)\ \text{Oe},$$
$$a_\beta^H = (0{,}423 \pm 0{,}003)\ \text{Oe},$$
$$a_\gamma^H = (5{,}247 \pm 0{,}007)\ \text{Oe}\ [17].$$

Selbst bei der kleinsten erreichten Linienbreite von 80 mOe war keine Abweichung von der Rationalität des Verhältnisses $a_\gamma^H/a_\alpha^H = 2{,}00$ nachzuweisen. Am Beispiel des negativen Anthracenions sieht man aber, wie empfindlich das EPR-Spektrum auf Abweichungen vom rationalen Verhältnis zweier Aufspaltungskonstanten reagiert. Bei etwa gleicher Linienbreite und etwa gleichgroßen Aufspaltungskonstanten wie im Falle des Biphenyls [13] macht sich dort bereits eine 1-proz. Abweichung vom Verhältnis $a_\alpha^H : a_\beta^H = 2:1$ in deutlich aufgelösten Zusatzlinien bemerkbar. Aus diesem Grund ist für das negative Biphenylion das Verhältnis $a_\gamma^H/a_\alpha^H = 2{,}00$ sicher mit einem Fehler von weniger als 1% erfüllt, und durch Berechnung von a_γ^H/a_α^H in Abhängigkeit vom Torsionswinkel läßt sich dieser Winkel sehr genau bestimmen.

Für die Berechnung der Spindichten und π-Bahnenergien wurde die Hückelsche Molekülbahntheorie (HMO-Theorie) herangezogen, weil man bei der Analyse von Hfs-Spektren immer wieder die Erfahrung macht, daß die HMO-Theorie für das ungepaarte Elektron in *Radikalionen* mindestens ebenso gute Molekülbahnen liefert wie die SCF-Näherung von McLachlan [13, 18]. Voraussetzung dafür ist, daß die Spindichten positiv sind, was für ϱ_α und ϱ_γ von Biphenyl$(-)$ zutrifft [10]. Besonders gut werden von der HMO-Theorie die Verhältnisse der großen Spindichten wiedergegeben [19].

Beim Biphenyl behindern sich die orthoständigen Wasserstoffatome. Die Überlappung der $2p_z$-Atombahnen der zentralen C–C-Bindung ist eine Funktion der Bindungslänge r und des Torsionswinkels Θ zwischen den Phenylringen, wobei die Winkelabhängigkeit durch den Kosinus gegeben ist. Wie Mulliken [20] und Dewar [21] gezeigt haben, sind Bindungsintegral β und Überlappungsintegral S einer C–C-Bindung in guter Näherung einander proportional, so daß

$$\beta/\beta_0 = k(r) \cdot \cos\Theta\,. \qquad (1)$$

Hierin bedeutet β_0 das Bindungsintegral bei koplanarer Anordnung der Phenylringe. Die gleiche Beziehung wurde von Preuss [22] aus den Symmetrieeigenschaften der $2p_z$-Atomfunktionen abgeleitet. Der Zusammenhang $k = k(r)$ wurde von Mulliken unter Benutzung von Slater-$2p_z$-Atombahnen berechnet [23]; für die Bindungslänge im Benzol $r_0 = 1{,}397$ Å wird $k = 1$.

Wir haben die Hückelsche topologische Matrix von Biphenyl für verschiedene β/β_0-Werte der zentralen Bindung diagonalisiert. In Tab. 1 sind die berechneten Spindichten und Energiekoeffizienten

β/β_0	R^-					R
	ϱ_α	ϱ_β	ϱ_γ	$-m_{n+1}$	P_{rs}	P_{rs}
1,0	0,090	0,020	0,158	0,705	0,493	0,370
0,8	0,081	0,023	0,159	0,756	0,437	0,303
0,6	0,072	0,026	0,160	0,812	0,377	0,232
0,4	0,062	0,031	0,161	0,871	0,311	0,157

Tab. 1. Hückelsche Spindichten, Energiekoeffizienten und Bindungsordnungen des Biphenyl für verschiedene β/β_0-Werte der zentralen Bindung.

der tiefsten halbbesetzten π-Bahn eingetragen. Weiterhin sind die Bindungsordnungen P_{rs} dieser Bindung für das neutrale Molekül R und das einfach negative Ion R^- aufgeführt. Nimmt man zunächst an, daß im gelösten Biphenylion alle Bindungslängen gleich sind und den Benzolwert haben, d. h. $k(r) = 1$ ist, und vernachlässigt man den Einfluß

[14] F. Schneider, AEG-Mitt. **52**, 498 [1962].
[15] H. Winterhoff, AEG-Mitt. **53**, 277 [1963].
[16] Die Fehlerangabe von ± 2 bzw. ± 5 ppm bezieht sich auf das hier allein interessierende Frequenzverhältnis aus Mikrowellen- und Protonenresonanzfrequenz.
[17] Die Berechnung der Aufspaltungskonstanten, für die die mittlere quadratische Abweichung zwischen gemessenen und theoretischen Linienpositionen minimal wird, wurde mit Hilfe eines von den Herren M. Plato und Dr. G. Schörnig entwickelten speziellen Rechenprogramms auf der IBM-7040 im AEG-Forschungsinstitut Frankfurt durchgeführt.
[18] G. J. Hoijtink, Mol. Phys. **1**, 157 [1958].
[19] D. Kivelson u. C. Thomson, Ann. Rev. Phys. Chem. **15**, 197 [1964].
[20] R. W. Mulliken, J. Phys. Chem. **56**, 295 [1952].
[21] M. J. S. Dewar, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3345 [1952].
[22] H. Preuss, Z. Naturforschg. **12 a**, 603 [1957].
[23] A. Streitwieser jr., Molecular Orbital Theory, John Wiley & Sons, New York 1961.

der negativen Überschußladung auf den σ-π-Kopplungsparameter Q [24], so läßt sich aus Abb. 1 für $\varrho_\gamma/\varrho_\alpha = 2{,}00$ der Torsionswinkel zu $\Theta = 39 \pm 1°$ bestimmen. Der Fehler bezieht sich auf die experimentelle Unsicherheit.

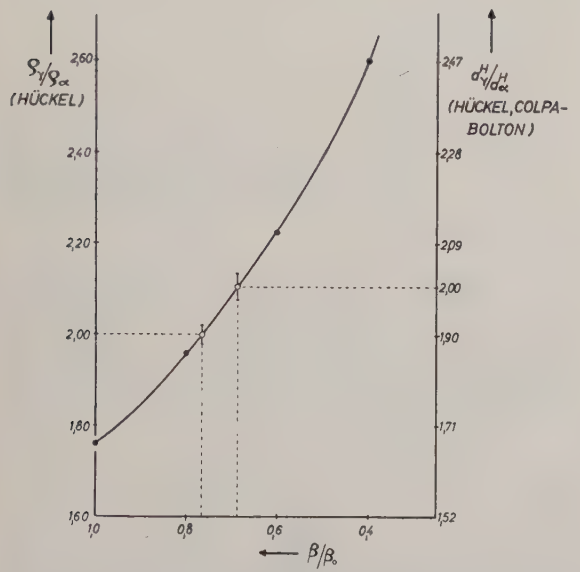


Abb. 1. Verhältnis der theoretischen Spindichten und Aufspaltungskonstanten für verschiedene β/β_0-Werte der zentralen Bindung im Biphenyl(−).

Nach COLPA und BOLTON [25, 25a] führen jedoch die Überschußladungen ε_r in Radikalionen zu einer positionsabhängigen Korrektur des Q-Faktors, wodurch

$$a_r^H = (Q_0 + K\,\varepsilon_r)\,\varrho_r \qquad (2)$$

gilt. In HÜCKELscher Näherung ($\varrho_r = |\varepsilon_r|$) wird damit

$$\frac{a_\gamma^H}{a_\alpha^H} = \frac{\varrho_\gamma}{\varrho_\alpha} \cdot \left[1 - \frac{K}{Q_0^2}\,(a_\gamma^H - a_\alpha^H)\right] \equiv \frac{\varrho_\gamma}{\varrho_\alpha} \cdot C_K\,. \qquad (3)$$

Mit den aus 35 experimentellen Aufspaltungskonstanten alternierender Radikalionen und HÜCKELschen Spindichten und Überschußladungen ermittelten Konstanten

$$Q_0 = (31{,}7 \pm 0{,}7)\ \text{Oe} \quad \text{und} \quad K = (18 \pm 4)\ \text{Oe}\ [13]$$

berechnet sich der Ladungskorrektur-Faktor C_K für Biphenyl(−) zu $C_K = 0{,}95 \pm 0{,}01$. In Abb. 1 ist der Maßstab der rechten Ordinate (a_γ^H/a_α^H) aus dem der linken Ordinate ($\varrho_\gamma/\varrho_\alpha$) nach (3) umgerechnet worden. Dem experimentell beobachteten $a_\gamma^H/a_\alpha^H = 2{,}00$ läßt sich ein $\beta/\beta_0 = 0{,}69$ zuordnen, dem für $k(r) = 1$ ein $\Theta = 46 \pm 2°$ entspricht.

Dieser Winkel bedarf noch einer weiteren Korrektur. An gasförmigen Biphenylmolekülen wurde durch Elektronenbeugung für die zentrale Bindung eine Länge von $r = 1{,}489$ Å und ein Torsionswinkel von $42 \pm 10°$ gemessen [7]. Damit ist in (1) $k(r) \neq 1$ und verändert Θ. Wegen des zusätzlichen π-Elektrons ist das negative Ion stärker konjugiert als das neutrale Molekül, d. h. R^- hat eine größere π-Bindungsenergie als R. Da Bindungslänge r und π-Bindungsenergie linear voneinander abhängen:

$$r = A + B(P_{rs} \cdot \beta/\beta_0), \quad B < 0, \qquad (4)$$

sollte $r(R) \neq r(R^-)$ sein. Aus den berechneten Bindungsordnungen $P_{rs}(R^-)$ (vgl. Tab. 1) folgt für $\beta/\beta_0 = 0{,}69$ ein $P_{rs}(R^-) = 0{,}405$. Mit Hilfe des von COULSON [23] empirisch aufgestellten Zusammenhanges (4) bestimmt sich $r(R^-) = 1{,}46_4$ Å und ist damit nur wenig kleiner als $r(R)$, weil trotz der größeren Bindungsordnung die Konjugation durch die Torsion der Phenylringe wieder verringert wird. Mit dieser Bindungslänge folgt aus der MULLIKENschen k, r-Beziehung ein $k(r) = 0{,}88$, wodurch der Torsionswinkel

$$\Theta = 38 \pm 2° \qquad (5)$$

wird. Wie der Vergleich dieses Wertes mit dem über die Beziehung $a_r^H = Q \cdot \varrho_r$ gewonnenen Winkel 39° zeigt, sind die Einflüsse der Überschußladung und der vergrößerten Bindungslänge gegenläufig und kompensieren sich beim Biphenyl(−) gerade.

II. g-Faktoren

Dieser Winkel erscheint für solvatisierte Biphenylionen vernünftig, denn wegen der erhöhten Konjugation sollte R^- eine stärkere Tendenz zur Planarität haben als R. Neuere theoretische Berechnungen am isolierten Biphenylmolekül [26] ergaben für die Gesamtenergie ein Minimum bei einem Torsionswinkel von 42°. Auch die g-Faktormessungen sind mit diesem Ergebnis konsistent. Wegen des Einflusses veränderter β/β_0-Werte auf die HÜCKELschen Energiekoeffizienten m_j sollte die in Abb. 2 wiedergegebene $\Delta g, m_0$-Abhängigkeit [13] die Nichtplanarität von Radikalen durch eine Abweichung ihrer Δg-Werte von der durch Vergleich der plana-

[24] H. M. MCCONNELL u. D. B. CHESTNUT, J. Chem. Phys. **28**, 107 [1958].
[25] J. P. COLPA u. J. R. BOLTON, Mol. Phys. **6**, 273 [1963].
[25a] J. R. BOLTON, J. Chem. Phys. **43**, 309 [1965].
[26] T. H. GOODWIN u. D. A. MORTON-BLAKE, Theoret. Chim. Acta **1**, 458 [1963].

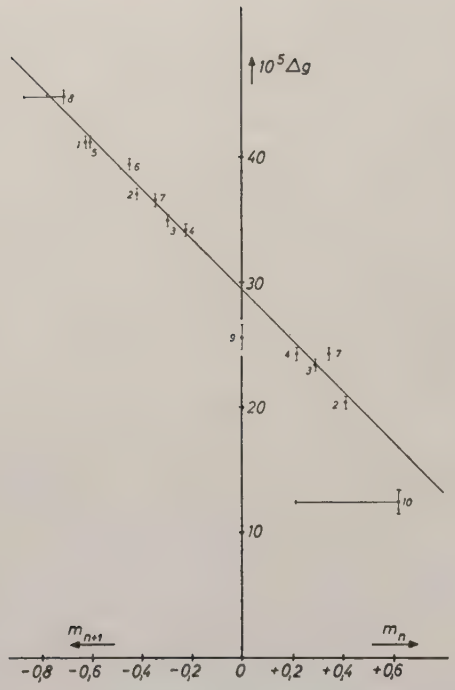


Abb. 2. Lineare Abhängigkeit der Δg-Werte von den HÜCKELschen Energiekoeffizienten der tiefsten halbbesetzten π-Bahnen (1 Naphthalin, 2 Anthracen, 3 Tetracen, 4 Pentacen, 5 Phenanthren, 6 Pyren, 7 Perylen, 8 Biphenyl, 9 TPM, 10 PPCPD; $\Delta g = g - 2{,}002319$).

ren Radikalionen gewonnenen Ausgleichsgeraden ausweisen. Während die gemessene g-Verschiebung von Phenanthren(−) (Nr. 5) auf der Ausgleichsgeraden liegt, weicht Δg von Biphenyl(−) (Nr. 8) systematisch ab, wenn ihm ein $m_{n+1} = -0{,}705$ (koplanare Phenylringe) zugeordnet wird. Die eingezeichneten m-Intervalle kennzeichnen die berechneten Energievariationen für verschiedene Torsionswinkel. Die gemessene g-Verschiebung liegt dann auf der Ausgleichsgeraden der planaren Radikalionen, wenn dem Biphenyl(−) ein $m_{n+1} = -0{,}770$ zugeordnet wird. Damit folgt ein Torsionswinkel von

$$\Theta = 31 \pm 8^\circ, \qquad (6)$$

wenn die vergrößerte Bindungslänge wieder durch ein $k(r) = 0{,}88$ berücksichtigt wird (vgl. Tab. 1). Dieser Winkel stimmt also innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Wert aus der Hfs-Aufspaltung überein.

Für das neutrale nichtalternierende Radikal PPCPD (Nr. 10), dessen fünf Phenylringe sich sicher stark sterisch behindern, wurde die HÜCKELsche topologische Matrix für verschiedene β/β_0-Werte an den fünf verdrillten Bindungen diagonalisiert. Die Energiekoeffizienten m_n der Bahn des ungepaarten Elektrons sind in Tab. 2 eingetragen. Aus der Größe des gemessenen $\Delta g = 12{,}3 \cdot 10^{-5}$ für PPCPD muß eine senkrechte Anordnung der Phenylringe angenommen werden.

β/β_0	m_n
1,0	0,211
0,8	0,258
0,6	0,313
0,4	0,372
0,2	0,423
0,0	0,618

Tab. 2. HÜCKELsche Energiekoeffizienten der tiefsten halbbesetzten π-Bahn des PPCPD für verschiedene β/β_0-Werte.

Die weitgehende Entkopplung zwischen Phenyl- und Cyclopentadienylringen wird auch aus dem Hfs-Spektrum des PPCPD deutlich, das in Abb. 3 wiedergegeben ist. Wegen der kleinen beobachtbaren Gesamtaufspaltung von etwa 10 Oe muß die ungepaarte Spindichte vorwiegend auf dem Fünfring konzentriert sein. Bei exakter Senkrechtstellung der Phenylringe würde keine Hfs-Aufspaltung beobachtbar sein, so daß vermutet werden kann, daß die Phenylringe mit kleiner Amplitude um die orthogonale Lage schwingen. Dieses Ergebnis stimmt mit dem aus Elektronenbeugungsexperimenten an gasförmigem Hexaphenylbenzol — das dem PPCPD

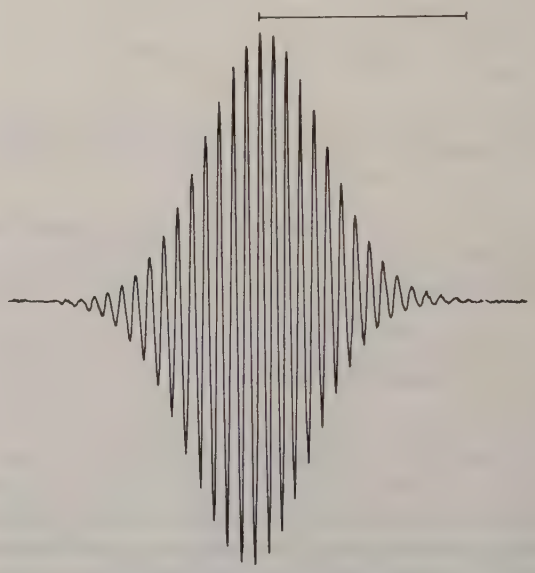


Abb. 3. Hfs-Spektrum von PPCPD. (Der Feldmaßstab beträgt 5 Oe.)

stereochemisch sehr ähnlich ist – gewonnenen Ergebnis überein [27].

Auch nach der in HÜCKELscher Näherung berücksichtigten Verdrillung bleibt der g-Faktor des PPCPD um etwa den gleichen Betrag unterhalb der $\Delta g, m_0$-Geraden wie der des anderen neutralen Radikals Triphenylmethol (TPM, Nr. 9). Obgleich dessen drei Phenylringe aus sterischen Gründen ebenfalls nicht koplanar sein können, ändert die Verdrillung die HÜCKELschen Energiekoeffizienten nicht, weil an den Phenyl-Kohlenstoffatomen der tordierten Bindungen die HÜCKELschen Spindichten c_{0r}^2 gerade Null sind [28].

Aus Abb. 2 folgt, daß auch das Perylen-Radikalion (Nr. 7) keine ebene Struktur hat. Die durch sterische Behinderung der γ-Wasserstoffatome bedingte Nichtplanarität wird durch das Auftreten eines elektrischen Dipolmoments bestätigt [29]. Pyren (Nr. 6) ist zwar eben [1], erfüllt aber wegen seiner großen negativen Spindichte nicht die in HÜCKELscher Näherung geltende lineare $\Delta g, m_0$-Abhängigkeit.

Da die gemessene g-Verschiebung des negativen Phenanthren-Radikalions (Nr. 5) auf der $\Delta g, m_0$-Geraden der ebenen Radikalionen liegt, kann an keiner Molekülposition das Bindungsintegral wesentlich von den anderen β/β_0-Werten abweichen, d. h. die sterische Behinderung der ϑ-Wasserstoffatome führt weder zu verlängerten Bindungen noch zu einer merklichen Abweichung von der Planarität. Folglich sollte das Molekül durch die sterische Behinderung vorwiegend an den ϑ-Positionen umhybridisiert werden. Die veränderten Bindungswinkel müßten sich über den Q-Faktor auf die Aufspaltungskonstante a_ϑ^H auswirken, da jede Abweichung von der sp^2-Hybridisierung in starkem Maße die Größe des σ-π-Parameters verändert [30–32]. Nach BERNAL, RIEGER und FRAENKEL [30] ist $\Delta Q/\Delta\varphi \approx -2$ Oe pro Grad in der Nähe von $\varphi = 120°$, so daß wegen der relativ hohen Spindichte $\varrho_\vartheta = 0{,}054$ [33] bereits kleine Winkeländerungen zu meßbaren Verschiebungen von a_ϑ^H führen sollten. Tatsächlich ist der gemessene Wert dieser Aufspaltungskonstante mit $(a_\vartheta^H)_{exp} = (0{,}70 \pm 0{,}02)$ Oe beträchtlich kleiner als der theoretische Wert in der HÜCKEL–COLPA–BOLTON-Näherung $(a_\vartheta^H)_{theor} = 1{,}66$ Oe, für dessen Bestimmung eine ebene trigonale sp^2-Struktur vorausgesetzt wurde [13]. Folglich ist der C – C – C-Bindungswinkel an den ϑ-Positionen größer als 120°, wodurch die H-Atome an diesen Stellen weiter voneinander getrennt werden. Dieser experimentelle Befund stimmt völlig mit den theoretischen Berechnungen der verschiedenen Deformationsenergien (DE) im sterisch gestörten Phenanthrenmolekül überein [34], die in Tab. 3 zusammengestellt sind. Im Biphenyl(–) scheint eine Umhybridisation an den ortho-Positionen auszuscheiden, da die gemessene Aufspaltungskonstante a_α^H von dem theoretischen sp^2-Wert in der HÜCKEL–COLPA–BOLTON-Näherung $(a_\alpha^H)_{theor} = 2{,}71$ Oe sehr gut wiedergegeben wird [13] ($\varrho_\alpha = 0{,}90$ [33]).

Deformationsart	DE (kcal/Mol)
Bindungslänge	34
Torsion	6
Bindungswinkel	0,4

Tab. 3. Deformationsenergien im sterisch gestörten Phenanthrenmolekül [34].

Herrn Professor Dr. R. HONERJÄGER bin ich für sein förderndes Interesse zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dr. F. SCHNEIDER und Herrn Dipl.-Phys. M. PLATO bin ich für zahlreiche anregende Diskussionen, Herrn Dr. G. SCHÖRNIG für die Diagonalisierung der HÜCKELschen Matrizen auf der IBM-7040 im AEG-Forschungsinstitut Frankfurt dankbar. Mein besonderer Dank gilt dem AEG-Forschungsinstitut Reinickendorf für die großzügige Bereitstellung von Meßapparaturen.

[27] A. ALMENNINGEN, O. BASTIANSEN u. P. N. SKANCKE, Acta Chem. Scand. **12**, 1215 [1958].
[28] C. A. COULSON u. H. C. LONGUET-HIGGINS, Proc. Roy Soc., Lond. A **191**, 39 [1947].
[29] E. D. BERGMANN, E. FISCHER u. B. PULLMAN, J. Chim. Phys. **48**, 356 [1951].
[30] I. BERNAL, P. H. RIEGER u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **37**, 1489 [1962].
[31] G. BERTHIER, A. VEILLARD u. G. DEL RE, Phys. Letters **8**, 313 [1964].
[32] A. CARRINGTON u. P. F. TODD, Mol. Phys. **7**, 533 [1964].
[33] N. S. HAM u. K. RUEDENBERG, J. Chem. Phys. **29**, 1199 [1958].
[34] S. SENENT u. M. A. HERRAEZ, in [1], Seite 211.

Lebenslauf

Ich, Klaus Möbius, wurde am 4. Juni 1936 als Sohn des 1960 verstorbenen Bankkaufmanns Wilhelm Möbius und seiner Ehefrau Charlotte, geb. Steglitz, in Berlin-Pankow geboren. Nach vierjährigem Volksschulbesuch in Berlin, Groß-Breese bei Wittenberge und Groß-Wudicke bei Rathenow besuchte ich von 1946 bis 1952 die Carl-von-Ossietzky-Oberschule (ehemals Eosander-Schule) in Berlin-Pankow. Anschließend wechselte ich zu der neusprachlichen Abteilung der Ranke-Oberschule (ehemals Lessing-Schule) in Berlin-Wedding über, wo ich im März 1955 die Reifeprüfung ablegte. Im Jahre 1953 hatte unsere Familie ihren Wohnsitz von Berlin-Pankow nach Westberlin verlegt. Im Mai 1955 begann ich das Physikstudium an der Freien Universität Berlin. Während meiner Diplomandenzeit am II. Physikalischen Institut der FU Berlin betreute ich vom Winter-Semester 1959 bis zum Sommer-Semester 1961 als wissenschaftlicher Hilfsassistent Medizinstudenten bei ihrem physikalischen Praktikum. Im Februar 1962 legte ich die Diplomprüfung in Physik ab. Von Mai 1962 bis Mai 1965 arbeitete ich als Doktorand von Herrn Prof. Dr. R. Honerjäger, II. Physikalisches Institut der FU Berlin, im AEG-Forschungsinstitut Reinickendorf, wo ich ab 1964 ein Labor leitete. Seit dem 1. Juni 1965 bin ich mit der Wahrnehmung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am II. Physikalischen Institut der FU Berlin betraut. Während meines Studiums habe ich bei folgenden Professoren und Dozenten Vorlesungen und Übungen belegt: I. Broser, W. Broser, Dinghas, Engel, Grotemeyer, Honerjäger, Jahr, Just, Lassen, Lautsch, Levi, Lichte, Ludwig, Meschkowski, Ormanns, Pachale, Päsler, Paulsen, Ritter, Stein, Stöhr, Ueberreiter, Vetter.